

This is a digital copy of a book that was preserved for generations on library shelves before it was carefully scanned by Google as part of a project to make the world's books discoverable online.

It has survived long enough for the copyright to expire and the book to enter the public domain. A public domain book is one that was never subject to copyright or whose legal copyright term has expired. Whether a book is in the public domain may vary country to country. Public domain books are our gateways to the past, representing a wealth of history, culture and knowledge that's often difficult to discover.

Marks, notations and other marginalia present in the original volume will appear in this file - a reminder of this book's long journey from the publisher to a library and finally to you.

Usage guidelines

Google is proud to partner with libraries to digitize public domain materials and make them widely accessible. Public domain books belong to the public and we are merely their custodians. Nevertheless, this work is expensive, so in order to keep providing this resource, we have taken steps to prevent abuse by commercial parties, including placing technical restrictions on automated querying.

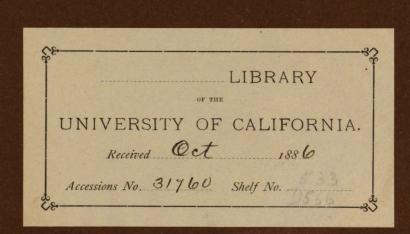
We also ask that you:

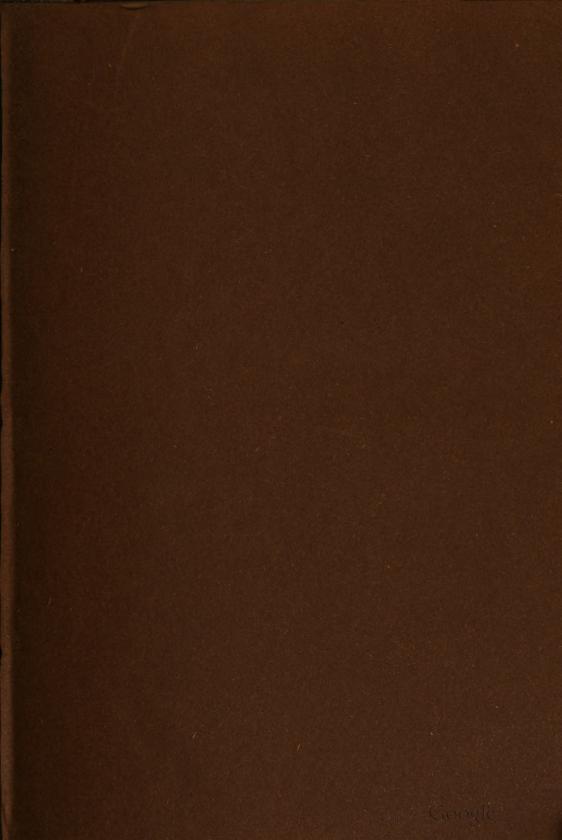
- + *Make non-commercial use of the files* We designed Google Book Search for use by individuals, and we request that you use these files for personal, non-commercial purposes.
- + Refrain from automated querying Do not send automated queries of any sort to Google's system: If you are conducting research on machine translation, optical character recognition or other areas where access to a large amount of text is helpful, please contact us. We encourage the use of public domain materials for these purposes and may be able to help.
- + *Maintain attribution* The Google "watermark" you see on each file is essential for informing people about this project and helping them find additional materials through Google Book Search. Please do not remove it.
- + *Keep it legal* Whatever your use, remember that you are responsible for ensuring that what you are doing is legal. Do not assume that just because we believe a book is in the public domain for users in the United States, that the work is also in the public domain for users in other countries. Whether a book is still in copyright varies from country to country, and we can't offer guidance on whether any specific use of any specific book is allowed. Please do not assume that a book's appearance in Google Book Search means it can be used in any manner anywhere in the world. Copyright infringement liability can be quite severe.

About Google Book Search

Google's mission is to organize the world's information and to make it universally accessible and useful. Google Book Search helps readers discover the world's books while helping authors and publishers reach new audiences. You can search through the full text of this book on the web at http://books.google.com/









Die wichtigsten

Nahrungsmittel und Getränke,

deren

Verunreinigungen und Verfälschungen.

Praktischer Wegweiser zu deren Erkennung

von

Oscar Dietzsch,

Chemiker der Anglo-Swiss Condensed Milk Co. in Cham und Kantonschemiker von Zug.

Nebst einem Anhang:

Untersuchungen hausräthlicher Gegenstände in Bezug auf gesundheitsschädliche Stoffe.

Vierte, gänzlich umgearbeitete und vermehrte Auflage.



Zürich Verlag von ORELL FÜSSLI & Cie. 1884.



Alle Rechte vorbehalten.

31760,

Druck von Fisch Wild & Cie. in Brugg.





Vorwort zur vierten Auflage.

Die letzten Jahre haben auf dem Gebiete der Lebensmittel-Untersuchungen eine so reichhaltige Literatur hervorgerufen, dass ich nur mit Widerstreben dem Wunsche meiner Herren Verleger nachgekommen bin, eine neue Auflage dieses Schriftchens zu veranstalten.

Die ersten 3 Auflagen desselben erschienen kurz hintereinander 1877 und 1878 und seitdem sind fast bei allen einzelnen Nahrungs- und Genussmitteln neue und schärfere Untersuchungsmethoden aufgetaucht, von denen ich die besten, nach eigener wiederholter Prüfung, jetzt mitaufgenommen habe.

Eine Vergleichung der dritten Auflage mit der jetzigen wird den geehrten Leser wohl schnell davon überzeugen, dass von der frühern Auflage nur der äussere Rahmen geblieben, jedes einzelne Capitel aber umgearbeitet worden ist, so dass eigentlich ein ganz neues Werk vorliegt.

Dies geht auch aus der bedeutend grössern Bogenzahl hervor, welche von 16 auf 23 Bogen gestiegen ist, trotzdem Manches gekürzt und das Capitel *Petroleum* ganz weggeblieben ist, weil darüber in den meisten Staaten jetzt besondere Verordnungen und Apparate bestehen.

Dagegen habe ich mich bemüht, die vor Kurzem von dem «Verein analytischer Chemiker» adoptirten «Weinuntersuchungsmethoden» in einem besondern Anhang noch mitzutheilen.

Ich hoffe daher, dass dieses Werkchen das Neueste und Beste enthält, was in den letzten Jahren auf dem weiten Felde der Lebensmittelchemie erschienen ist. Von einer Autorität auf diesem Gebiete, Herrn Prof. Dr. Fleck in Dresden, ist zwar diesem Werkchen, sowie allen andern ähnlichen, der Vorwurf gemacht worden, dass sie zu schablonenhaften Untersuchungen führten.

Es ist wohl etwas Wahres daran; ist aber nicht die ganze qualitative und quantitative Analyse eine Schablone? Sind die vortrefflichen Werke von *Dragendorff*, *Hoppe-Seyler* u. A. mehr dann nicht auch Schablonen? Werden die von Herrn Prof. *Fleck* ausgearbeiteten und veröffentlichten Untersuchungsmethoden nicht auch wieder zu Schablonen für andere Chemiker?

Auf keinem Gebiet sind einheitliche Untersuchungsmethoden so nothwendig wie bei den Lebensmittelanalysen und von allen Seiten trachtet man darnach, solche zu schaffen. Es genügt hier nicht, blos ein guter Analytiker zu sein, sondern man muss vor Allem auch die richtigen Methoden kennen, um zu richtigen Resultaten zu gelangen. Hierzu sollen diese Schriften über Lebensmitteluntersuchungen dienen, für die man in grossen analytischen Werken durchaus nichts findet. Dass dieselben wirklich einem Bedürfniss entsprechen, dies beweisen die zahlreichen Auflagen aller dieser Werke, die sich ja selbst in den Händen der gelehrtesten Professoren der Chemie und der besten Analytiker befinden.

Dem denkenden Chemiker, zu dem doch wohl auch der Lebensmittel-Chemiker gehört, bleibt es dabei immer noch überlassen, diese oder jene Methode zu verbessern, zu verschärfen oder zu modificiren, je nach seinem Gutfinden.

Deshalb möge denn auch dieses neue Werkchen getrost hinauswandern in die Welt, in der Hoffnung, dass es sich so viel Freunde erwerben möge wie die frühern Auflagen.

Zug, im September 1883.

Der Verfasser.

Inhalt.

											Scite
Bier			•	•		•	•	•	•	•	139
Bier, Verordnung	betreffend	die	Bierr	ression	en in	der	Stadt	Zürich	•		157
Branntwein .			•					•	•		287
Brot					,	•	•	•	•		184
Butter									•		211
Buttermilch .							•				26
Cacao und Chocol	ade .										247
Cichorienkaffee											235
Conditoreiwaaren					,			•		•	302
Eier, Eierconserve	n, Eiernu	deln		•			•				298
Essig								•			159
Feigenkaffee .											235
Fische, geräucherte	e	,									204
Fleisch		,									.191
Fleischconserven					,						205
Fleischextract .											205
Früchte, eingemac	hte .			•							257
Geflügel, todtes		,					.•				204
Gemüse, eingemac	hte .							•			257
Gewürze, gemahle	ne .										259
Honig											281
Kaffee und seine	Surrogate										232
Liqueure											287
Maccaroni .		,					•				190
Mehl					,						170
Milch											I
Milch, centrifugirte	e										24
Milch, condensirte											42
Milch, præservirte,	ohne Zu	cker									51
Mineralwasser, kü											7 9
Mus											257
Oele (Speiseöle)											271
Rahm				•							52
Safran											265
Salz		,									229

VI						.· I	nhalt.							
		•												Seit
Schw e in	eschma	lz		•	•		. •	•	•	•		•	•	22
Senf		•	•			•	•	•			•			26
Spiritus	•	•	•	•	•	•	•	•		•		•	•	28
Syrup (I	Melasso	:)	•	•	•	•	•		•	•	•	•	•	27
Thee	•	•	•	•	•	•		•	•	•		•	•	24
Wasser	•	•	•	•	•	•	•		•	•		•	•	5.
Wein		•			•	•	•	•	•	•	•	•	•	86
Wein-Ur	tersuc	hungs	metho	oden	•		•	•	•	•	•			13
Würste	•		•	•	•		•		•	•		•	•	20
Zucker	•		•	•	•	•	•	•		•	•		•	270
						٠ ـــ								
						A m	han	~						
						AII.	han	g.						
Gesundh	aitaaah	::41: - 1	o Fo	-bon						•				20
Kücheng			ie ra	rben	•	•	•	•	•	•	•	•	•	30
киспеп	geschir	r	•	.•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	32
Verzeich	niss u	nd Be	reitu	ngswei	ise de	r Rea	gentier	ı .	•	•	•	•	•	33
,														
Beilage	I: Ge	setz 1	betref	fend	die ö	ffentlic	che Ge	sundl	neitspfl	ege u	nd di	e Leb	ens-	
						on Zü			·	٠.				34.
«]	II: Ge		-			•		Nah	rnnosr	nitteln	Gen	neemit	teln	
• •	00						n im d		_		, 001	assiiil	CIII	24
		unu	COL	auciis	eRen:	otanue!	n 1111 (cuist	HCH V	CICHE	•	•	•	34

Die wichtigsten

Nahrungsmittel und Getränke,

deren

Verunreinigungen und Verfälschungen.

Die Kuhmilch. (UNI



Den zahlreichen Forschungen auf dem Gebiete der Lebensmittelchemie im letzten Jahrzehnt ist es zu verdanken, dass die bis dahin herrschenden Ansichten über die normale Beschaffenheit der Kuhmilch sich grösstentheils geklärt und besserer Erkenntniss Platz gemacht haben.

Namentlich war es das specifische Gewicht sowie der Fettgehalt der Milch, welche früher zu den grössten Widersprüchen Anlass gaben. In der reichen Literatur über diesen Gegenstand fanden sich Angaben, laut welchen das specifische Gewicht der Milch zwischen 1,016—1,040 schwanken solle, ebenso der Fettgehalt zwischen 1—6 Procent, während andere Forscher ganz andere Zahlen gefunden haben wollten.

Der Grund für diese so weit auseinander gehenden Angaben lag darin, dass die Wissenschaft, in deren Gebiet das Studium der Milch gehört, die physiologische Chemie, nur das Product des einzelnen Thieres, der einzelnen Kuh, betrachtete, um an ihm die physiologischen und pathologischen Vorgänge und Veränderungen zu studiren, aber auf die Milch als Handelswaare (Marktmilch) keine Rücksicht nehmen konnte.

Diese Wissenschaft hat uns allerdings schon lange darüber belehrt, dass die Kuhmilch, gleich jeder andern thierischen Milch, kein gleichmässig zusammengesetztes Secret der Milchdrüsen ist, sondern dass sie je nach Raçe, Alter, Ernährung und geschlechtlichen Verhältnissen der Kühe gewissen Schwankungen in der Menge der einzelnen Bestandtheile unterworfen ist, welche auch das specifische Gewicht der Milch verändern. So wissen wir z. B., dass die Milch einer hochträchtigen Kuh an Quantität bedeutend ab, an festen Bestandtheilen und Rahmgehalt aber zunimmt, so dass das specifische Gewicht bis auf 1,040 steigen kann, während umgekehrt die Milch der gleichen Kuh nach der Geburt wässriger und leichter wird, wodurch das specifische Gewicht auf 1,025 und noch tiefer sinken kann.

Letzteres tritt auch ein, wenn die Kuh längere Zeit hindurch ungenügendes oder schlechtes Futter erhält, oder wenn sie zu alt wird und dergleichen mehr.

 $\mathsf{Digitized}\,\mathsf{by}\,Google$

Diese Angaben über die Schwankungen des specifischen Gewichtes und des Fettgehaltes der Kuhmilch haben daher ihre volle Richtigkeit, sie beziehen sich jedoch nur auf die Milch der einzelnen Kuh und noch dazu bei anormalen Gesundheitsverhältnissen. Vielfache Untersuchungen haben aber auch anderseits bewiesen, dass selbst die Milch der einzelnen Kühe bei normaler Fütterung und normalen Gesundheitsverhältnissen selten ein anderes specifisches Gewicht hat als 1,029—1,034.

Ganz anders gestaltet sich jedoch die Sache, wenn wir die Milch als *Handelswaare* (Marktmilch) betrachten. Hier haben wir es nicht mehr mit dem Product des einzelnen Thierkörpers, sondern mit der zusammengeschütteten Milch mehrer Kühe und ganzer Stallungen zu thun, in welcher sich die Schwankungen in den Gehaltsverhältnissen der einzelnen Milchsorten ausgeglichen und zu einer viel constantern Mischung der Marktmilch geführt haben.

Tausende von Untersuchungen in dem letzten Jahrzehnt in allen europäischen Ländern haben bewiesen

edass normale Marktmilch immer und überall nur ein specifisches Gewicht von 1,029—1,034, meistens sogar nur 1,030—1,033 hat, vorausgesetzt, dass diese Milch mindestens von 4 Kühen abstammt. (Die Milch von 2—3 Kühen eines Stalles, welche wohl hie und da auch vom Besitzer auf den Markt gebracht wird, kann unter Umständen etwas von diesen Zahlen abweichen.)

Wir können deshalb mit Bestimmtheit annehmen, dass eine Marktmilch mit einem andern specifischen Gewicht als 1,029—1,034 entweder von schlecht gefütterten oder ungesunden Kühen abstammt oder absichtlich verfälscht worden ist.

Bei der ausserordentlichen Wichtigkeit der Milch als Nahrungsmittel, ganz besonders für den Säugling, ist deshalb eine öffentliche Controlle der Marktmilch von höchstem Interesse und hat nicht nur den Zweck, wirkliche Verfälschungen derselben zu entdecken, sondern auch den, eins der wichtigsten Lebensmittel dem Publikum in möglichster Güte zu liefern.

In vielen Städten besteht jetzt auch eine regelmässige polizeiliche Controlle der Marktmilch, nebst Regulativen über das specifische Gewicht und die Menge der wichtigsten Bestandtheile, welche sie enthalten soll.

Entsprechen diese Bestimmungen wirklich den Anforderungen, welche an normale Milch der Landesgegend gestellt werden können, so erweisen sie sich überall als eine Wohlthat für das Publikum, namentlich dann, wenn die Untersuchungsergebnisse unter Namensnennung der

Lieferanten veröffentlicht werden. Nicht nur die wirklichen Fälschungen werden seltner, sondern auch die Qualität der Milch im Allgemeinen wird besser, weil auch Derjenige, der nicht fälscht, aber wegen schlechtem Futter geringe Milch liefert, sich gezwungen sieht, sein Futter zu verbessern, wenn er die Kundschaft nicht verlieren will.

An manchen Orten lassen freilich diese Milchregulative noch viel zu wünschen übrig und scheinen fast eher zu Gunsten der Lieferanten als zu Gunsten des Publikums entworfen zu sein. Dann thun sie mehr Schaden wie Nutzen und dem Betrug wird erst recht Thür und Thor geöffnet.

Andere beharren mit einer wunderbaren Hartnäckigkeit auf unrichtigen Angaben des specifischen Gewichtes, welches dann mit den übrigen Anforderungen in gar keinem Einklang steht. So verlangt z. B. das neueste, verbesserte Milchregulativ eines schweizerischen Kantons vom Juli 1881 für die Marktmilch ein specifisches Gewicht von 1,029—1,035, anderseits aber richtig 30/0 Fettgehalt. Wo in aller Welt wird sich eine Marktmilch mit 30/0 Fettgehalt finden, die ein specifisches Gewicht von 1,035 hätte?

Leider bringt auch ein im Jahre 1882 in Dresden erschienenes Werk über Lebensmittel-Untersuchungen, verfasst von einer Autorität, die merkwürdige Behauptung, «dass nach den bis jetst gemachten Erfahrungen die Kuhmilch eine Dichtigkeit von 1,018—1,045 habe.» Wäre dies wahr, dann könnte weder die Milch einer einzelnen Kuh noch die eines Stalles jemals als verfalscht betrachtet werden, da selbst eine mit gleichen Theilen Wasser vermischte Milch noch eine Dichtigkeit von 1,014—1,016 hat!

Aber auch in den «Erläuterungen» zum deutschen Reichs-Gesetz, betr. den Verkehr mit Nahrungsmitteln u. s. w., herausgegeben von Dr. Fr. Meyer und Dr. Finkelburg 1880, lesen wir auf Seite 107 Zeile 12 von unten «dass, gestützt auf die Analysen in Königs bekanntem Werk, ein Wassergehalt von mehr als 90,50/0 bei einer Marktmilch schon als sehr auffällige Ausnahme zu betrachten sei.»

In der That sehr auffällig und nur dann möglich, wenn diese Marktmilch schon mit ca. 140/0 Wasser vermischt worden ist und folglich an der Milchwage nur 26—27 Grade zieht! Wohin sollen denn die verlangten 12,50/0 Trockensubstanz (inclus. Fett) kommen, wenn wirklich eine Marktmilch 90,50/0 Wasser enthalten könnte?

Möchte man doch endlich einmal dazu gelangen, in wissenschaftlichen Werken einen Unterschied zwischen physiologischer Milch und Marktmilch zu machen!

Polizeiliche Prüfung der Marktmilch.

Der Entwurf zu einem Milchregulativ für das deutsche Reich enthält folgende Bestimmungen:

- Das Feilhalten der Beestmilch (Colostrummilch) innert 4-8 Tagen nach dem Kalben einer Kuh, ist, als der menschlichen Gesundheit schädlich, zu verbieten.
- 2. Ganze Milch, wie sie von der Kuh kommt, soll ein specifisches Gewicht von 1,0285 bis höchstens 1,034, einen Fettgehalt von mindestens 2,5% und eine Trockensubstanz von mindestens 10% haben.
- 3. Halbabgerahmte Milch soll ein specifisches Gewicht von mindestens 1,030 und höchstens 1,035, mindestens 1,5% Fett und mindestens 9,5% Trockensubstanz haben.
- 4. Magermilch, völlig entrahmte (centrifugirte), soll mindestens ein specifisches Gewicht von 1,032 bis höchstens 1,038, mindestens 0,5% Fett und 9% Trockenrückstand besitzen.
- 5. Jeder Zusatz zur Milch, welche als Nahrungsmittel für Menschen verkauft wird, ist zu verbieten.

Hierzu erlaube ich mir folgende Bemerkungen zu machen:

- Ad I. Beestmilch. Ein Zeitraum von nur 4 Tagen nach dem Kalben ist jedenfalls zu kurz anberaumt, da die Kühe bis zum 6. Tag Beestmilch liefern. Unter 8 Tagen sollte keine solche Milch verkauft werden dürfen, ebenso wenig aber auch solche noch 8 Tage vor dem Kalben.
- Ad 2. Ein Fettgehalt von nur 2,5% in ganzer Milch dürfte für einen grossen Theil Deutschlands zu niedrig gegriffen sein und dadurch nur den Verfälschungen der Milch Vorschub geleistet werden. In der Schweiz und in ganz Süddeutschland, sowie überall da, wo gute Viehracen und gutes Futter vorhanden sind, beträgt der Fettgehalt der Marktmilch mindestens 3% (der der einzelnen Kühe durchschnittlich sogar 3,5%), dagegen gibt es in einzelnen Districten Norddeutschlands, in den Niederungen bei Bremen u. s. w., sowie in Holland Gegenden, in welchen das Vieh bis in den Spätherbst ununterbrochen auf der Weide bleibt und meistens nur geringes Gras als Futter hat. Die Milch dieser Thiere ist daher auch etwas geringer und enthält im Durchschnitt nur 2,5% Fett und 9% Trockensubstanz.

Bei guter Stallfütterung geben aber auch diese Kühe eine normale Milch mit 3% Fettgehalt und 9,5% Trockensubstanz, wie die Untersuchungen des Herrn Dr. Janke, Medicinalchemiker in Bremen, beweisen. (Veröffentlichungen des Deutschen Reichsgesundheitsamtes 1880/81.)

Aus diesen Gründen halte ich es nicht für möglich, ein gemeinsames Milchregulativ für Gesammtdeutschland aufzustellen.

Die Redaction des Passus über den Fettgehalt und die Trockensubstanz der Milch ist nicht gut gewählt, denn man weiss nicht recht, ob die Trockensubstanz inclusive oder exclusive des Fettgehaltes 10% betragen soll. Da der Fettgehalt sich doch mit in der Trockensubstanz befindet und vorher nicht aus derselben abgeschieden wird, so sollte es richtiger heissen: «die Trockensubstanz beträgt 12,5%, darin mindestens 2,5% Fett.»

Ad 3. Für halbabgerahmte Milch gilt das eben Erwähnte, für bessere Milch ist ein Fettgehalt von 1,5% zu niedrig und sollte mindestens auf 1,8% erhöht werden.

Zu bedauern ist es, dass das Deutsche Reichsgesundheitsamt die Fortexistenz der halbabgerahmten Milch durch das Regulativ sanctionirt hat. Allerdings wird dieselbe noch in vielen Städten auf den Markt gebracht und spielt dort sogar die Hauptrolle, aber diese Milch ist nicht allein verhältnissmässig theurer als die ganze, sondern auch meistens schon ziemlich sauer, da sie zur Hälfte schon am Abend vorher gemolken und von da an allen Einflüssen der Temperatur ausgesetzt gewesen ist, so dass sie namentlich als Säuglingsmilch nur zu oft Gesundheitsstörungen hervorruft. Ausserdem erschwert sie die Marktcontrolle ganz ausserordentlich, da die dort gebrauchten Instrumente keinen rechten Unterschied zwischen ganzer und halbabgerahmter Milch gestatten.

Besser wäre es daher gewesen, nur ganse Milch und gansabgerahmte im Regulativ als marktfähig zu erklären.

- Ad 4. Magermilch, völlig entrahmte (centrifugirte). Hier liegt ein Widerspruch darin, dass sie als völlig entrahmt doch mindestens noch 0,5% Fett enthalten soll. Durch die meisten Centrifugen wird die Milch bis auf 0,2-0,3% Fett entrahmt und kommt so als Magermilch in den Handel. Immerhin mag ein Fettgehalt von 0,5% für ein gutes Volksnahrungsmittel noch seine Berechtigung haben und lässt sich auch mit der Centrifuge leicht herstellen. Dagegen ist das specifische Gewicht von 1,032 viel zu niedrig gegriffen. Es gibt keine Magermilch mit 0,5% Fett und 9% Trockensubstanz, die weniger als 1,035 bis 1,036 wiegt. Nur durch Wasserzusatz könnte sie auf 1,032 reducirt werden und dann müsste sie auf dem Markte bei der Wägung mit dem Lactodensimeter laut Regulativ als real betrachtet werden!
- Ad 5. Auch hier ist die Redaction des Satzes unrichtig, denn es heisst: «Jeder Zusatz zur Milch, welche als Nahrungsmittel für Menschen verkauft wird, ist zu verbieten.»

Sollte damit auch die gezuckerte, condensirte Milch gemeint sein? Wir denken nicht!

Chemische Untersuchung der Marktmilch.

Die polizeiliche Controlle der Marktmilch erstreckt sich auf das äussere Ansehen, die Bestimmung des specifischen Gewichtes, des Fettgehaltes und der Trockensubstanz. — Unter Umständen ist die Untersuchung auch auf die Milchasche oder das Milchserum auszudehnen, um conservirende Zusätze, wie Soda, Borax, Salicylsäure oder Benzoësäure zu entdecken.

Die Instrumente und Methoden, welche sich hiezu am besten eignen, sind die folgenden:

- a) Der Lactodensimeter von Quevenne, verbessert von Dr. Müller in Bern (nebst Cremometer von Chevallier),
- b) der Lactobutyrometer von Marchand, verbessert von Salleron, oder
- c) die Apparate von Prof. Soxhlet, zur Entfettung oder aräometrischen Bestimmung des Fettgehaltes.
- d) das Lactoscop von Prof. Feeser in München.

Jedes dieser Instrumente kann für sich allein keinen genauen Aufschluss über die Realität einer Milch geben, in gegenseitiger Ergänzung aber sind sie hierzu am besten geeignet.

In neuerer Zeit sind noch einige andere optische Instrumente zur schnellern Controlle der Marktmilch empfohlen worden und auch hie und da in Gebrauch gekommen, so z. B. Heusners Milchspiegel, das Lactoscop von Gebr. Middlisbach, das Pioscop von Prof. Heeren und dergl. mehr, doch haben alle diese Instrumente vor den obigen und selbst vor Feesers Lactoscop nichts voraus. Sie theilen alle Fehler des letztern, ohne einfacher zu sein und vor Gericht können sie keine Geltung haben, wesshalb wir sie nicht weiter in Betracht ziehen.

1. Physikalische Eigenschaften der Milch.

Vor der Bestimmung des specifischen Gewichtes und des Fettgehaltes der Milch, muss das äussere Ansehen, Farbe, Geruch und Geschmack, sowie die Reaction derselben einer Prüfung unterworfen werden.

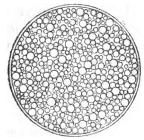
Die Farbe muss weiss oder gelblichweiss, aber nicht bläulich sein. Letzteres würde auf theilweise Abrahmung deuten. Die Consistenz muss fettig und etwas dickflüssig sein, so dass ein auf den Fingernagel gebrachter Tropfen nicht auseinander läuft, sondern gewölbt bleibt. Ein

absonderlicher Geruch und Geschmack der Milch kann von gewissen Futtermitteln (Schlempe, Malztrester, Rüben etc.) oder von Arzneistoffen herrühren. Bei Kühen, die bald zum Trockenstehen kommen, habe ich mehrmals einen schwach ranzigen Geruch bemerkt. Im Sommer, und namentlich nach Gewittern, riecht und schmeckt die Milch oft säuerlich, was auf beginnende Zersetzung und Gerinnung deutet. (Ueber andere Milchfehler s. S. 28.)

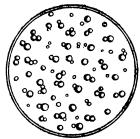
Die Reaction ganz frischer Kuhmilch ist amphoter, d. h. sie reagirt zugleich schwach sauer und schwach alkalisch, was jedoch nur mit sehr empfindlichem Doppelreagenzpapier bemerkbar ist.

Die Marktmilch dagegen reagirt neutral oder schon ziemlich sauer, wegen längern Transportes.

Unterm Mikroskop zeigt sich unverfälschte Milch wie in beigehender Abbildung, d. h. ganz dicht gefüllt mit unzählig kleinen und grössern Butterkügelchen, ohne jede andere Formation. Halbabgerahmte oder mit Wasser vermischte Milch lassen sich insofern auch unterscheiden, als bei ersterer die grössern Butterkügelchen, welche hauptsächlich den Rahm bilden, fast ganz fehlen, bei gewässerter Milch aber die grössern und kleinen Butterkügelchen viel weiter auseinanderliegen.



Normale Kuhmilch bei 200facher Linearvergrösserung.



Mit Wasser vermischte Milch bei 200facher Vergrösserung.

2. Prüfung der Milch mit dem Lactodensimeter (und dem Cremometer).

Reale, gute Marktmilch enthält:

8 Milch.

Wegen dieser Stoffe ist die Milch schwerer wie reines destillirtes Wasser und würde noch schwerer sein, wenn nicht die Butter dabei wäre, welche in Form von mikroskopisch kleinen Kügelchen, die nicht aufgelöst, sondern nur ganz gleichmässig in der Flüssigkeit suspendirt sind, der Milch die bekannte gelblichweisse Farbe ertheilt.

Wegen ihrer grössern Leichtigkeit steigen diese Butterkügelchen in der Ruhe in die Höhe, reissen dabei mehr oder weniger von den andern Milchbestandtheilen mit und bilden mit ihnen innert 12—24 Stunden an der Oberfläche der Milch eine dicke, gelbliche Schicht, den Rahm (Sahne, Nideln), der sich alsdann ziemlich leicht von der darunter befindlichen, nun bläulich gewordenen Flüssigkeit abheben oder abblasen lässt.

Senken wir in normale unverfälschte Marktmilch von 15 Grad C. Wärme den Lactodensimeter (Müller sche Milchwaage, deren Einrichtung

aus beistehender Abbildung ersichtlich ist), so wird derselbe bis zu dem 30.—33sten Strich einsinken, d. h. die Milch hat ein specifisches Gewicht von 1,030—1,033, welch letztere Zahlen, der Kürze halber, allein auf der Scala angegeben sind und Grade genannt werden.

Vermischen wir nun die gleiche Milch mit Wasser, so wird sie dadurch leichter werden und die Waage muss um so tiefer einsinken, je mehr Wasser zugesetzt worden ist.

Bei 10 Theilen Wasser (10 Procent = 1/10) wird die Waage bis zu den mittlern Zahlen 27—29, bei 50 Theilen Wasser (50 Procent = 5/10) bis zu den obersten Zahlen 14—17 einsinken, d. h. die Milch hat jetzt nur noch ein specifisches Gewicht von 1,027—1,029, resp. 1,014 bis 1,017 oder 14—17 Grade.

Heben wir umgekehrt von einer normalen 30—33-grädigen Milch nach 24 Stunden den gesammelten Rahm ab und wiegen die ¿blaue» Milch nochmals, so werden wir finden, dass sie durch Entfernung ihres leichteren Bestandtheiles, des Rahms, nun um $2^{1/2}-3^{1/2}$ Grade schwerer geworden ist, und folglich anstatt 30-33 jetzt $32^{1/2}-36^{1/2}$ Grade hat.

Ist eine solche Milch aber mit Wasser vermischt gewesen, so wird sie nicht soviel Grade haben, sondern um so viel weniger, als Zehntel Wasser dazu gekommen sind.

Die Milchwaage hat daher eine doppelte Scala, rechts für die «ganze» Milch, links für «abgerahmte»; auf letzterer Milchwaage. liegen aus obigem Grund die entsprechenden Angaben

um 3¹/₂ Grade tiefer als bei ersterer. Diejenigen Grade, innert welchen Schwankungen des specifischen Gewichtes vorkommen können, sind ausserdem durch eine Klammer zusammengefasst.

Alle diese Angaben über das specifische Gewicht der Milch beziehen sich jedoch nur auf einen mittleren Wärmegrad derselben von 15 Grad C. Ist sie wärmer oder kälter, so wird auch die Waage um so mehr oder weniger einsinken und dann unrichtige Zahlen angeben.

Es muss daher jede Milch erst mit einem Thermometer auf ihre Wärmegrade geprüft und je nach Befund durch Eintauchen in kaltes oder warmes Wasser auf die Normaltemperatur von 15 Grad C. gebracht werden.

Da dies bei zahlreicheren Wägungen nicht gut ausführbar ist, so hat Dr. Müller seiner Milchwaage zwei Correctionstabellen für ganze und abgerahmte Milch beigegeben, welche die wirklichen Grade derselben bei andern Temperaturgraden anzeigen.

Bis hierher hat uns die Milchwaage sicher geleitet und einen Wasserzusatz oder Abrahmung ganz richtig angegeben.

Wir kommen jedoch nun zu zwei Fällen, wo sie allein nicht mehr im Stande ist, uns genügenden Aufschluss zu geben.

Häufig kommt anstatt ganzer Milch betrügerischer Weise theilweise abgerahmte auf den Markt, die ausserdem auch noch mit so viel Wasser vermischt worden ist, dass sie wieder auf die Normalgrade von 30 bis 33 gebracht wurde und daher leicht als unverfälschte «ganze» Milch passiren kann.

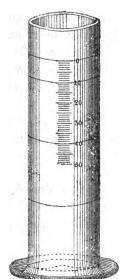
Dem kundigen Auge wird zwar eine solche Betrügerei durch das bläuliche und dünnflüssige Aussehen der Milch nicht entgehen und ein auf den Fingernagel gebrachter Tropfen davon wird nicht gewölbt und voll bleiben, sondern auseinander fliessen, aber diese Kennzeichen sind doch nicht allein genügend.

Der zweite Fall ist der, wo sogenannte Halbmilch oder halbabgerahmte Milch als Marktmilch betrachtet wird, wie es in vielen Städten üblich ist.

Unter halbabgerahmter Milch versteht man eine solche, die aus abgerahmter Abendmilch und frisch gemolkener Morgenmilch gemischt ist. Da die Abendmilch über Nacht und in einem Zeitraum von höchstens 12 Stunden noch nicht vollständig ausrahmen kann, so gibt sie nach Vermischung mit der Morgenmilch eine Marktmilch von 6, 7, auch 8 Procent Rahmgehalt, es sehlen demnach nur 3—4 Procent am ursprünglichen Gehalt und diese zeigen an der Milchwaage nur eine Differenz von 1½—2 Graden an.

Wiegt demnach eine «ganze» Milch 30 oder 32 Grade, so wird dieselbe halbabgerahmt 311/2-34 Grade ziehen und folglich noch in die Grenzzahlen für ganz unverfälschte Milch fallen.

Für solche Fälle, in denen die Angaben der Milchwaage zweifelhaft



Cremometer (Rahmmesser). der blauen Milch.

werden, dient der hier abgebildete Cremometer (Rahmmesser) zum ergänzenden Instrument.

Wird derselbe genau bis zum Nullpunkt mit Milch gefüllt und diese 24 Stunden der Ruhe überlassen, so muss sich in dieser Zeit eine Rahmschicht gebildet haben, die bei gewöhnlicher ganzer Marktmilch mindestens bis zum 10. Theilstrich. bei guter Marktmilch aber bis zum 12. Theilstrich gehen soll, d. h. die Milch muss 10-12 Raumprocente Rahm enthalten.

Halbabgerahmte Marktmilch soll mindestens 6 Procent, bessere aber 7-8 davon haben.

Der Rahmmesser zeigt uns also, ob wir es mit ganzer oder halbabgerahmter Milch zu thun haben, wonach auch die Grade an der Milchwaage zu beurtheilen sind. Ob aber dieser geringere Rahmgehalt durch theilweise Abrahmung oder durch Wasserzusatz erzielt worden ist, darüber erhalten wir erst Gewissheit durch eine dritte Operation, nämlich die Wägung

Zu diesem Zweck hebt man die Rahmschicht von der Milch mit einem Löffelchen ab, oder kürzer, man schiebt einen kleinen Gummischlauch vorsichtig durch die Rahmschicht bis auf den Boden des Cylinders und saugt die Milch unter der Rahmschicht in einen andern Cylinder ab.

Neuester Zeit kommen aber auch Rahmmesser in den Handel, die am Boden eine Oeffnung zum Ablassen der blauen Milch haben.

Die so erhaltene blaue Milch wird nun nochmals bei der Normaltemperatur von 15 Grad C. gewogen und gibt durch die Grade an, ob und wie viel Wasser, oder ob abgerahmte Milch dazu gekommen ist.

Wie bereits oben bemerkt, muss ganze unverfälschte blaue Milch 21/2-31/2 Grade mehr ziehen als die ursprüngliche, also zwischen 321/2-361/2 Grade; niedere Grade beweisen Wasserzusatz. die Grade von 321/2-361/2 zu, war aber der Rahmgehalt unter 10 Procent, so ist abgerahmte Milch dazu gekommen, welche natürlich ebenso schwer ist wie die gewogene blaue Milch.

Unverfälschte, halbabgerahmte Marktmilch zieht eblau» nur 11/2-2

Milch. II

Grade mehr als die ursprüngliche, also anstatt 31½-34 jetzt 38-35½ Grade; sind diese Grade richtig, war aber der Rahmgehalt unter 6 Proc., so beweist dies Zusatz von ganz abgerahmter Milch; sind die Grade der blauen Milch mit denen der ursprünglichen Halbmilch aber fast gleich (ein Grad Differenz und weniger), so ist Wasser dazu gekommen.

Noch genauer erfahren wir dies übrigens durch Bestimmung der. Trockensubstanz (siehe Seite 21).

So einfach diese Manipulationen mit dem Cremometer auch sind, so muss man doch zugeben, dass seine Angaben nicht immer zutreffen, denn die Rahmabsonderung hängt z. B. häufig von der äussern Temperatur, von der Grösse der Butterkügelchen, von dem weitern Transport der Milch und dergl. mehr ab, ebenso setzt auch eine mit Wasser vermischte Milch verhältnissmässig mehr Rahm ab als die unvermischte, weil die Rahmtheilchen in der wässrigen Milch leichter in die Höhe steigen können. Es kommt sogar vor, dass dieselbe Milch gleichmässig in 2 Cremometer vertheilt, schliesslich nicht gleiche Rahmmengen aufweist, was namentlich da stets der Fall ist, wenn man den einen Cremometer bei gewöhnlicher Temperatur, den andern in einem Eiskasten aufstellt. In letzterm wird immer eine grössere Menge Rahm erhalten. Auch kann die Menge des Rahmes durchaus noch keinen sichern Schluss auf die darin enthaltene Buttermenge abgeben und ausserdem bedarf es immer 24 Stunden Zeit zur Untersuchung jeder einzelnen Milch auf ihren Rahmgehalt.

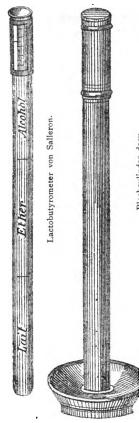
Alle diese Mängel des Cremometers haben denselben neuerer Zeit aus vielen chemischen Laboratorien verbannt, obgleich gerade die Wägung der blauen Milch gute Anhaltepunkte zur Beurtheilung eines allenfallsigen Wasserzusatzes bietet und auch das Gefäss selbst zur Wägung der Milch nicht entbehrt werden kann.

An seine Stelle ist jetzt der *Lactobutyrometer* von Marchand, verbessert von Salleron, getreten, mit welchem man den Buttergehalt der Milch innert einer Viertelstunde bestimmen kann.

3. Bestimmung des Buttergehaltes mit dem Lactobutyrometer von Marchand-Salleron.

Das Verfahren damit ist kurz folgendes:

Eine unten geschlossene Glasröhre von ca. 40 CC. Länge und 10 bis 12 Millimeter Weite ist bis zur obern Marke bei 30 CC. in 3



gleich grosse Theile von je 10 CC. Inhalt abgetheilt (vide Abbildung). Die unterste Abtheilung (Lait) füllt man genau bis zum Strich mit 10 CC. Milch, setzt 1—2 Tropfen Aetznatronlauge zu und schüttelt gut um. Dann füllt man den mittlern Raum (Ae.) mit Aether und schüttelt wiederum gut, wodurch sich das Butterfett im Aether auflöst. Jetzt fügt man 10 CC. Spiritus zu und schüttelt nochmals gut durcheinander. Hierdurch wird das Fett aus der ätherischen Lösung in weissen Flocken wieder abgeschieden und muss nun durch Einstellen in warmes Wasser zum Schmelzen gebracht werden.

Zu diesem Zweck wird der zugleich als Futteral für den Lactobutyrometer dienende Blechcylinder zur Hälfte mit Wasser gefüllt, etwas Spiritus auf den Teller desselben angezündet und das Wasser bis auf 40 C. erwärmt. Jetzt wird der Lactobutyrometer so lange hineingestellt bis die Butter geschmolzen und als klare Schicht obenauf schwimmt. Nun schiebt man den graduirten Läufer von Messingblech so über den Cylinder, dass der oberste Theilstrich 12,6 Gramm genau mit dem Niveau des Fettes einsteht, worauf man die Fettmenge am un-

tersten concaven Punct derselben an der Graduirung abliest.

Da die Erfahrung gezeigt hat, dass bei dieser Manipulation nicht alle Butter abgeschieden, sondern noch 12,6 Gramm per Liter Milch im Aether gelöst bleiben, so beginnt die Graduirung des Läufers auch mit der Zahl 12,6 und von den folgenden Strichen zeigt jeder einzelne I Gramm Butter per Liter Milch mehr an. Geht also die Fettlösung vom obersten Strich 12,6 bis zum 33. Strich; so enthält die Milch 33 Gramm Butter per Liter, oder 3,3 Procent.

Obgleich die Manipulationen mit dem Lactobutyrometer anscheinend sehr einfach sind, so muss man doch verschiedene Vorsichtsmassregeln anwenden, wenn das Resultat richtig werden soll. Die Nichtbeachtung derselben mag wohl der Grund sein, dass die Ansichten der Chemiker über seine Brauchbarkeit bisher noch getheilt waren, denn bald sollte derselbe mehr, bald weniger Buttergehalt ergeben als die gewichtsanatytische Methode.

Um diese Fehler zu vermeiden, sind von verschiedenen Seiten,

Milch. 13

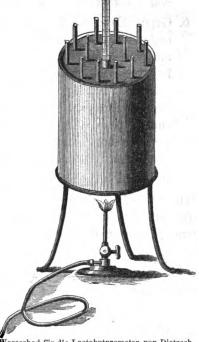
namentlich von den Herren Tollens & Schmid, Adam, Mahu u. A. Verbesserungsvorschläge gemacht worden, die sich entweder auf die Stärke des Weingeistes und Aethers, oder auf die Temperatur des Wassers und die Dauer der Erwärmung der Mischung beziehen.

Als Chemiker der Anglo-Swiss Condensed Milk Cie in Cham, in deren Laboratorium wöchentlich hunderte von Milchuntersuchungen ausgeführt werden, habe ich alle diese Vorschläge näher geprüft und bin schliesslich zu einem Verfahren gelangt, welches die bisherigen Mängel der Methode beseitigt und Resultate gibt, die entweder mit der gewichtsanalytischen Methode übereinstimmen, oder allerhöchstens Differenzen von 0,1 ergeben. Für die marktpolizeiliche Controlle der Milch ist diess vollständig genügend.

Bevor ich die Methode beschreibe, muss ich vorausschicken, dass nur genau justirte Lactobutyrometer gebraucht werden dürfen, die im Handel befindlichen sind sehr oft ungenau. Milch, Aether und Weingeist müssen desshalb mit besondern, nur zu diesem Zweck bestimmten 10 CC. Pipetten in den Lactobutyrometer gebracht werden, was überhaupt schneller und genauer als von Hand geht.

Ferner ist der Blechcylinder zur Erwärmung des Wassers ein sehr unpraktisches Instrument, dem ich die meiste Schuld an den bisherigen ungenauen Resultaten zuschreibe. Das Erwärmen des Wassers darin mit brennendem Weingeist ist nur schwierig auf die richtige Temperatur zu bringen und darin zu erhalten; es ist ein fortwährendes Herumtasten und der darin stehende Lactobutyrometer entzieht sich ganz der Beobachtung.

Viel besser eignet sich für einzelne
Untersuchungen ein hoher Glascylinder, für grössere Reihen von Untersuchungen auf einmal habe ich einen
Blechcylinder mit Deckel machen lassen
der 12—24 Löcher hat, in welche ebensoviel Lactobutyrometer bis zur Höhe
der Fettschicht eintaugen. Inmitten
dieser Instrumente zeigt ein Thermo-Wasserbad für die Lactobutyrometer von Dietzsch.



meter die Temperatur des Wassers an, welche durch eine kleine Gasflamme constant auf 38° C. erhalten wird (vde. Abbildung). Auch die Aetsnatronlauge übt einen bedeutenden Einfluss auf das Gelingen der Operation aus, ein Tropfen zuviel kann das Resultat ändern, ich ziehe es deshalb vor, die officinelle Lauge noch mit gleichviel Wasser zu mischen, also eine 12,5-procentige anzuwenden.

Das Verfahren selbst ist folgendes:

- 1. Einfüllen von 10 CC. gut umgerührter Milch mit der dafür bestimmten Pipette.
- 2. Zusatz von I—2 Tropfen verdünnter Natronlauge mit einem Tropfenzähler, bei neutraler Reaction der Milch, oder 3—4 Tropfen bei säuerlicher Reaction. Gut umschütteln!
- 3. Zusatz von 10 CC. officinellen Aether von 0,725 specif. Gewicht mittelst der Pipette. Gut umschütteln!
- 4. Zusatz von 10 CC. Weingeist von 89 bis höchstens 90° Tralles mit der Pipette. Recht kräftig während 2—3 Minuten schütteln. Es tritt eine Contraction der Flüssigkeitssäule ein, so dass sie nicht mehr bis zum obersten Strich reicht, was weiter nicht zu beachten ist.
- 5. Einstellen des *bouchirten* Lactobutyrometers in das warme Wasser von constant 380 C. während einer Viertelstunde.
- 6. Gegen Ende der Erwärmung nimmt man den Lactobutyrometer mehrmals aus dem Wasser und beobachtet, ob beim Anklopfen mit dem Finger noch einzelne Fetttröpfchen in die Höhe steigen. Ist diess nicht mehr der Fall und die äther. Fettlösung ganz klar, sowie die Flüssigkeitssäule bis zum untersten Strich, der Grenze des Serums, ganz wasserhell geworden, so ist die Operation beendet. Man stellt den graduirten Läufer scharf ein und liest die Fettprocente sofort ab, welche in normaler, guter Marktmilch mindestens 30/0 betragen, d. h. bis zum 30. Strich reichen sollen.

War die ganze Mischung gut gemacht, so bildet das Serum eine trübe Flüssigkeit, in der eine Menge kleine Flocken herum schwimmen; grössere, einzelne Flocken zeigen an, dass die Mischung nicht exact gemacht worden ist und folglich das Resultat auch nicht genau sein kann.

Nach Tollens & Schmid soll man den Lactobutyrometer zuletzt in Wasser von nur 200 C. stellen, weil die wärmere Aether-Alkohollösung noch etwas Butterfett in Auflösung hält, welches sich erst bei der Abkühlung noch abscheidet.

Dies ist richtig, da aber anderseits das Volumen der Fettlösung bei einer Temperatur von 20⁰ C. auch eine kleine Contraction erhält, so hebt sich — nach meinen Erfahrungen — beides gegenseitig auf und das Einstellen des Lactobutyrometers in kälteres Wasser ist deshalb nicht gerade nöthig, schadet aber auch nichts.

Der ursprüngliche Lactobutyrometer von Marchand hat keinen graduirten Läufer, sondern die Graduirung ist am obern Theil des Glasrohrs selbst in ¹/10 CC. angebracht. Da aber bei der Vermischung von Milch, Aether und Weingeist eine Contraction der Flüssigkeitssäule eintritt, so ist das Ablesen der Fettlösung um so schwieriger, da auch auf das in Auflösung gebliebene Fett keine Rücksicht genommen ist.

Die Herren Tollens & Schmid (Centralblatt für Agrikulturchemie 12,226) haben deshalb eine Tabelle entworfen, welche die Volumenprocente an wirklichem Butterfett in dieser aetherischen Lösung angibt, die hier im Auszug folgt.

1/10CC	2/10	8/10	4/10	5/10	6/10	7/10	8/10	9/10	t.	1 ¹ /10	1 ² /10	1 ³ /10	1 ⁴ /10	1 ⁵ /10	1 ⁶ /10	1 ⁷ /10	1 ⁸ /10	1 ⁹ /10		CC. Fett- lösung entsprechen:
1,349/0	1,54	1,74	1,95	2,15	2,35	2,56	2,76	2,97	3,17	3,37	3,58	3,78	4,0	4,19	4,40	4,62	4,95	5,30	5,66	Fett- procenten.

Die polizeiliche Controlle der Marktmich mit dem Lactodensimeter und Lactobutyrometer ist unbedingt die beste und schnellste, selbst wenn letzterer 0,1—0,2.0/0 Fett weniger anzeigen sollte, als die gewichtsanalytische Methode. Kein gewissenhafter Chemiker wird wegen dieser geringen Differenz allein eine Milch für gefälscht erklären, sondern er wird vorerst auch die Angaben der Milchwaage und den Gehalt an Trockensubstanz damit vergleichen. An manchen Orten wird aber auch die Milchcontrolle nur allein mit dem Lactobutyrometer ausgeführt, und hier ist es möglich, dass eine wirklich stattgehabte Verfälschung übersehen wird.

Hat nämlich eine recht gute Milch, wie es doch vorkommen kann, $4^{0/0}$ Fett und es werden derselben noch $25^{0/0}$ Wasser zugesetzt, so wird der Lactobutyrometer immer noch $3,2^{0/0}$ Fettgehalt angeben, denn $4^{00/125} = 3,2^{0/0}$ Fett und folglich die Milch als real erscheinen. Ist dieselbe aber vorher mit der Milchwaage gewogen worden, so werden sich diese $25^{0/0}$ Wasser sehr bemerkbar machen, denn die Milch wird nur zwischen $23-25^{0}$ ziehen.

Für halbabgerahmte Milch eignet sich der Lactobutyrometer weniger, da die Butterlösung zu schmal ist, um genau abgelesen werden zu können. Der folgende gewichtsanalystische Weg ist hier vorzuziehen,

4. Gewichtsanalytische Bestimmung des Butterfettes mit dem Heberapparat von Prof. Soxhlet, oder auf aräometrischem Weg.

Anstatt des Lactobutyrometers wird häufig auch ersterer Apparat zur Fettbestimmung verwendet, namentlich wenn es sich nur um ein-

zelne Untersuchungen handelt. Auch gibt derselbe die genauesten, gewichtsanalytischen Resultate in kürzester Zeit.

Nach Prof. Soxhlet werden 10 CC. Milch mit 20 Gramm gebrannten Gyps vermischt und auf dem Wasserbad zur Trockne gebracht. Diese Trockensubstanz welcher man aber auch die auf Seite 21 erwähnte, mit Sand erhaltene gebrauchen kann) wird in eine Patrone von Filtrirpapier gebracht und in den Glascylinder. a des hier abgebildeten Apparates geschoben. Die Patrone ist oben offen, aber mit einem kleinen Bausch von entfetteter Baumwolle bedeckt, damit nichts vom Inhalt herausgespühlt werde; auch muss sie noch etwas unter der höchsten Höhe der Heberröhre bleiben und darf ebensowenig deren Ausflussmündung bei c verstopfen. Man thut deshalb gut, ein durchlöchertes Blechscheibchen auf diese zu legen, so dass die Patrone auf letzterm ruht.

Der Heber-Extractionsapparat wird nun mit einem passenden Kochfläschchen e verbunden, in welches vorher 25—30 CC. Aether gefüllt worden sind; dann schüttet man noch soviel Aether direct auf die Patrone, dass diese zu ²/₃ darin steht.

So vorgerichtet, wird der Apparat mit einem Rückfluss-Kühler f verbunden und das Kochfläschchen e in ein Gefäss mit warmem Wasser gestellt, welches durch eine kleine Gasflamme constant auf 700 erhalten wird.

Reber-Extractionsapparat v. Prof. Soxhlet. (Die ganze Zusammenstellung des Apparates ist aus der Abbildung ersichtlich.)

Milch. 17

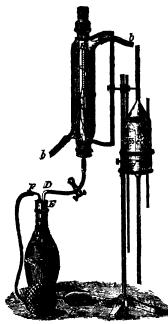
Nun beginnt die Destillation des Aethers aus dem Kochfläschchen durch die Röhre d nach a und f, wo der Aether durch das Kühlwasser verdichtet wird und fortwährend auf die Patrone niedertröpfelt, sie dabei entfettend. Hat sich soviel Aether in a angesammelt, dass er die Höhe der Heberröhre b erreicht, so fliesst er mit Fett beladen in das Kochfläschchen ab, um von da seinen Weg von Neuem anzutreten, während er das Fett im Kochfläschchen zurück lässt.

Bei gut geleiteter Destillation füllt und entleert sich der Apparat innert 5 Minuten einmal, in einer Stunde also 12 mal, worauf auch die Patrone vollständig entfettet ist.

(Ueber Fehlerquellen hierbei siehe condens. Milch Seite 47).

Man nimmt nun das Kochfläschen weg, destillirt den darin befindlichen fetthaltigen Aether zum grössern Theil im Wasserbad ab und bringt den Rest in ein tarirtes Porzellanschälchen, in welchem derselbe an der Luft noch vollständig verjagt wird. Schliesslich trocknet man das zurückgebliebene Fett im Luftbad bei 100° C., dann während ½ Stunde im Exsiccator und wiegt das Fett, welches aus 20 Gramm ganzer Milch ca. 0,6 Gramm = 3°/0 betragen wird.

Der Soxhletsche Apparat eignet sich nicht nur zur Fettbestimmung in der Milch, sondern auch zur Extraction von Gewürzen und dergl.



Aräometrischer Fettbestimmungsapparat von Prof. Soxhlet.

Da er aber leicht zerbrechlich ist, so habe ich den eigentlichen Extractionsapparat sammt Heberröhre aus Messingblech anfertigen lassen, an der vordern Seite mit einem dichtschliessenden Fenster von Glimmer zur bessern Beobachtung der innern Vorgänge. Dieser Apparat entspricht seinem Zweck vollkommen.

Neuester Zeit hat Prof. Soxhlet noch einen andern Apparat zur aräometrischen Bestimmung des Fettgehaltes der ganzen und der abgerahmten Milch in Aetherlösung construirt, welcher nach den übereinstimmenden Berichten verschiedener Chemiker sehr gute, der Gewichtsanalyse fast gleichkommende, höchstens in der zweiten Decimalstelle differirende Resultate gibt. Diesem Urtheil schliesse auch ich mich nach längerm Gebrauch des Apparates ganz an. Da jedoch derselbe etwas complicirt und dess-

Dietzsch, Nahrungsmittel, 4. Auflage.

Digitized by $Goog\underline{I}e$

halb auch theuer ist, so eignet er sich nicht gerade für jedes Laboratorium, obgleich man mit ihm eine Reihe von Analysen gleichzeitig ausführen kann. Mit dem Lactobutyrometer differirt dieser Apparat meistens um 0,10/0, oft sind beide Angaben aber auch gleich.

Da jedem Apparat eine ausführliche Gebrauchsanweisung beigegeben ist, so kann die nähere Beschreibung desselben hier wegbleiben.

Zur Fettbestimmung in der Milch (sowie für andere ätherische Auszüge) kann auch der hier abgebildete analytische Extractions-Apparat von Dr. E. Thorn in Hamburg dienen.

Der Apparat ist ganz von Glas und besteht aus dem Destillir-Cylinder A, dem Trichter B und dem Kühlcylinder C mit dem Dampfverdichtungsrohr D.

Zur Fettbestimmung der Milch ermittelt man zunächst das Gewicht des Destillir-Cylinders (bei 110^oC. getrocknet) und giesst dann etwa 20 CC. Aether hinein.

In den Trichter wird die genau abgewogene Trockensubstanz in ein trocknes Filter gebracht und Trichter nebst Inhalt genau gewogen.

Nachdem der Trichter dann in das Destillirgefäss eingesetzt ist, wo er am Kerbe schwebend hängen bleibt, wird Letzteres an ein Stativ geklammert.

In den Kühler giesst man Wasser und setzt denselben dann luftdicht in den Destillir-Cylinder ein.

Analytischer Extractionsapparat von
Dr. Thorn.

C
D
B
A
A
malytisober Extrac-

Wird nun die Flüssigkeit in dem Destillir-Cylinder durch ein Wasserbad erwärmt, so condensiren sich die Dämpfe derselben in den Kugeln des Kühlers und fliessen von dort, sobald man das Wasserbad etwas tiefer rückt, auf die Substanz in den Trichter, entfetten dieselbe und fliessen in den Destillir-Cylinder. Diesen Vorgang lässt man sich durch Annähern und Entfernen der Wärmequelle mehrmals wiederholen, nimmt dann den Trichter heraus und prüft einen Tropfen seines Inhalts auf einem Uhrglase.

Ist die Entfettung vollendet, so schliesst man, wenn sich die Kugeln wieder mit Flüssigkeit angefüllt haben, mit dem Finger die Kugelröhre luftdicht und hebt den Kühler mit der Flüssigkeit von dem Destillir-Cylinder mit dem Fett ab. Die Gewichtszunahme des Destillir-Cylinders nach dem Trocknen des Fettes bei 100° C. (oder auch die Gewichtsabnahme des Trichters plus Inhalt, bei gleicher Temperatur getrocknet) zeigt die Menge des Fettes an.

5. Prüfung der Milch mit dem Lactoscop von Pa

Das Princip dieses optischen Instrumentes liegt darin, dass eine Milch um so undurchsichtiger erscheint, je mehr sie Fettkügelchen suspendirt enthält und dass man folglich um so mehr Wasser ihr zusetzen muss, um sie durchsichtig zu machen, während eine fettarme Milch schon bei geringem Wasserzusatz durchsichtig wird.

Hierauf basirt das Lactoscop von Prof. Feeser in München, welches aus beistehender Abbildung ersichtlich ist.

In den untern Theil des Glascylinders bringt man vermittelst einer beigegebenen kleinen Pipette 4 CC. vorher gut gemischter Milch, welche genau bis zum 4. Theilstrich oder dem 0 Punkt der kleinen Milchglasscala im Fuss des Cylinders reichen wird. Nun setzt man so lange Wasser in kleinen Mengen unter jedesmaligen Umschütteln hinzu, bis die dunkeln Striche an der Milchglasscala gerade so schwach

sichtbar werden, dass sie alle einzeln gezählt werden können.

Der Stand der Flüssigkeit im obern Theil des Glascylinders soll alsdann auf der rechten Seite die Fettprocente der Milch und auf der linken Seite die Menge des zugesetzten Wassers in CC. angeben.

Normale Marktmilch mit 3 % Fettgehalt würde demnach die schwarzen Striche bei 60 CC. Wasserzusatz sichtbar werden lassen.

Im Princip ist diess richtig, anders aber in der Praxis. Alle optischen Proben leiden vorerst an dem Fehler der Subjectivität des Beschauers, da der eine früher, der andere später die Striche an der Milchglasscala erkennen wird; ferner hängt viel von der Tagesbeleuchtung ab, denn bei hellem Wetter sind die Striche etwas früher sichtbar als bei trübem, und drittens sind die Milchkügelchen in der Milch nicht von gleicher Grösse, oft haben sich dieselben auch durch den längern Transport der Milch schon zu kleinen Butterkügelchen vereint, so dass dieselbe nach dem Wasserzusatz schneller durchsichtig wird als ihr Fettgehalt bedingt.

Auch hängt viel von dem Caseingehalt der Milch ab, welches sich immer in mehr oder weniger aufgequollenem Zustand darin befindet. Diese Fehler des Lactoscopes sind Schuld daran, dass die verschiedenen Chemiker auch verschiedene Resultate damit erhalten haben, welche



Lactoscop v. Feeser

Digitized by Google

20 Milch.

zwischen 0,2—1,50% Differenz schwanken sollen. Jedenfalls sind sie gross genug, um dem Instrumente keine gerichtliche Geltung zukommen zu lassen. Dagegen ist es zur Vorprüfung der Milch auf dem Markt durch Polizeibedienstete unbedingt das einfachste und geeignetste Instrument, um verdächtige Milch von anderer rasch zu unterscheiden. In dieser Beziehung ist es selbst der Müller'schen Milchwaage vorzuziehen, denn wir haben gesehen, dass das richtige specifische Gewicht der Milch noch keine Garantie für ihre Realität bietet.

Ist das Lactoscop immer in derselben Hand, so wird der betr. Beamte bald eine solche Sicherheit im gleichmässigen Erkennen der Striche bekommen, dass grössere Differenzen kaum mehr vorkommen, und überdiess hat er ja nur die Milch als «verdächtig» zur weitern chemischen Untersuchung abzugeben.



von Dietzsch.

Ich empsehle desshalb das Lactoscop zur Vorprüfung der Milch auf dem Markte ganz besonders.

Zu ähnlichen Zwecken habe ich das Lactoscop noch etwas vereinfacht. Von der Ansicht ausgehend, dass die doppelte Graduirung des Glascylinders für die Leute, welche die Vorprüfung der Milch damit ausführen, keinen Werth hat, da der wirkliche Fettgehalt derselben doch vom Chemiker festgestellt werden muss, habe ich die Graduirung am Glascylinder ganz weggelassen und dafür einen gleich grossen, aber etwas engern Cylinder (s. Abbildung), nur mit einer einzigen Marke versehen. Dieselbe liegt etwas unterhalb der Stelle, bei welcher eine Milch mit 30/0 Fettgehalt die schwarzen Striche der Milchglasscala erkennen lassen soll, zwischen 2,8 bis 2,9 % Fettgehalt. Wird dann bis zu dieser Marke Wasser zugefügt, so dürfen die Striche noch gar nicht sichtbar, oder wenigstens nicht zählbar sein, wenn die Milch als real gelten soll.

Auf diese Weise hängt das Instrument weniger von der Sehkraft des Auges ab, das Wasser braucht nicht nach und nach hinzugefügt zu werden, sondern auf einmal, wodurch der Versuch beschleunigt wird und schliesslich ist ein solches Lactoscop Milch.

billiger als das Feeser'sche; lauter Vorzüge, die dasselbe auch für die Marktkontrolle empfehlenswerth machen dürften.

Nöthigenfalls kann man auch noch eine zweite Marke für halbabgerahmte Milch an geeigneter Stelle anbringen.

Zu beachten ist noch beim Gebrauch des Lactoscopes, dass aufgekochte Milch die Durchsichtigkeit ganz verloren hat, was gewissen Leuten gegenüber zur Aufmerksamkeit mahnt, wenn nicht solche Milch als ganz real durchschlüpfen soll!

Man kann jedoch aufgekochte Milch dadurch von frischer Milch unterscheiden, dass erstere auf Zusatz vom gleichen Volumen Guajactinctur nach einigem Schütteln nicht blau wird, frische Milch dagegen sofort. In einer Mischung von frischer und aufgekochter Milch tritt die Färbung später ein und verschwindet bald wieder.

6. Bestimmung der Trockensubstanz in der Milch.

a) 20 Gramm vorher gut gemischter Milch werden in einem genau tarirten, flachen, eisernen Schälchen mit 30 Gramm staubfreiem, frisch geglühtem Quarzsand oder grobem Glaspulver mittelst eines tarirten Porzellanspatels vermischt und auf dem Wasserbad bei kochendem Wasser unter fortwährendem Umrühren zur Trockne verdampft, d. h. bis bei wiederholten Wägungen des Schälchens keine Gewichtsabnahme mehr zu bemerken ist. Der Gewichtsverlust, mit 5 multiplicirt, ergibt die Procente Wassergehalt, resp. der Rückstand (ausser den 30 Gramm Sand) mit 5 multiplicirt die Procente Trockensubstanz.

In guter Marktmilch wird die Trockensubstanz 12,5% und der Wassergehalt 87,5% betragen, in geringerer, aber unverfälschter Milch 11,5% Trockensubstanz und 88,5% Wassergehalt. In halbabgerahmter Milch ist der Wassergehalt auch 87,5%, die Trockensubstanz beträgt aber nur 10,5—11%, da ca. 2% durch das Abrahmen verloren gegangen sind.

Um zu diesem Resultat zu gelangen, muss auch das Schälchen nebst Spatel vor dem Tariren durch Erwärmen von der anhängenden Luft-Feuchtigkeit befreit werden. Auch müssen die zuletzt entstehenden kleinen Sandklümpchen am besten mit einem erwärmten Pistill zerrieben werden, da sie mit Hartnäckigkeit etwas Feuchtigkeit zurückhalten.

Eine Differenz in der Wägung von nur 0,2 Gramm gibt mit 5 multiplicirt schon einen Unterschied von 1 % Wasser mehr oder

weniger, was auf die Beurtheilung der Milch von entscheidendem Einfluss werden kann.

b) Nach Dr. Gerber: In einer gewogenen, trockenen Platinschaale werden 10 CC. (richtiger 10 Gramm) Milch mit einigen Tropfen Essigsäure oder Alkohol absolut auf dem Wasserbad erwärmt, coagulirt und soweit verdampft, dass das noch feuchte Coagulum an den Gefässwandungen bestmöglichst vertheilt werden kann, um eine grössere Verdampfungsoberfläche zu erhalten.

Dann trocknet man im Luftbad bei 100-1100 C. bis zum constanten Gewicht, lässt im Exsiccator über Schwefelsäure erkalten und wägt wieder. Das Mehrgewicht der Platinschaale entspricht der Trockensubstanz in 10 Gramm Milch. Dieselbe wird 1,25 Gramm betragen, also 12,5 %.

Beide Methoden geben gute und übereinstimmende Resultate. Die sub a hat den Vorzug, innert einer Stunde ausgeführt zu sein und bietet zugleich das Material zur Fettbestimmung auf gewichtsanalytischem Weg durch Deplacirung mit Aether im Soxhlet'schen Apparat oder dergl. (Seite 16). Die zweite Methode erfordert zum völligen Austrocknen ca. 4 Stunden, kann aber zur allenfallsigen Aschenbestimmung dienen.

Dr. Gerber hat früher behauptet, dass nach seiner Methode ein etwas grösserer Gehalt an Trockensubstanz erhalten werde als nach der erstern. Diess ist jedoch nicht richtig, da bei der Methode a durchaus nichts verloren gehen kann.

Wenn wirklich Differenzen vorkommen sollten, so kann die Schuld nur daran liegen, dass nach Gerbers Methode bei der Coagulation etwas Wasser mit eingeschlossen und in den eingetrockneten Albuminaten mit Hartnäckigkeit zurückgehalten wird.

7. Bestimmung der Milchasche, event. Nachweis einiger Conservirungsmittel in derselben.

Im Sommer wird der Marktmilch häufig etwas Soda oder Borax zugesetzt, um sie vor rascher Säuerung zu bewahren; auch soll zuweilen durch Zusatz von Kochsalz eine gewässerte Milch wieder auf das richtige specifische Gewicht gebracht werden. Der Nachweis dieser Substanzen geschieht in der Asche.

50—100 CC. Milch werden in einer Platinschaale auf dem kochenden Wasserbad unter Umrühren bis auf einen kleinen Rest verdampft und dieser dann anfangs auf einer kleinen Gasflamme, wegen starkem Aufblähen der Masse, später bei Rothgluth eingeäschert.

Die Asche brennt sich nur langsam weiss, doch kann diess nothigenfalls durch Verreiben der Kohlentheilchen mit etwas Wasser und erneuertem Glühen beschleunigt werden. Das Bestreuen der Kohle mit Ammoniumnitrat ist unnöthig.

Normale Milch enthält im Ganzen nur 0,6-0,80/0 Asche, von welchen nur 0,20/0 auf Chloralkalien fallen. Ein grösserer AschengeRalt als 0,80/0 lässt namentlich dann auf Kochsalz schliessen, wenn der nach Ansäuerung der Asche durch salpeters. Silber erzeugte Niederschlag mehr betragen sollte, als 0,20/0.

Soda lässt sich dagegen gewichtsanalytisch nicht bestimmen, weil nicht mehr als 2-3 Gramm krystallisirte Soda auf I Liter Milch genommen werden können, ohne ihr einen laugenhaften Geschmack zu ertheilen. Diese kleine Menge vermehrt aber den Aschengehalt nur um ca. 0,20/0 und liegt also noch innert der Grenzzahlen.

Dagegen reagirt reine Milchasche nur schwach alkalisch, so dass ein angeseuchtetes Curcumapapier sich erst nach längerer Berührung mit der Asche schwach bräunt. Bei Gegenwart von Soda reagirt die Asche aber stark alkalisch und auf Zusatz von etwas Säure braust sie unter Entwickelung von Kohlensäure stark auf.

Borax findet man, wenn die Asche mit einigen Tropfen concentr. Schwefelsäure vermischt, dann etwas Spiritus zugesetzt und angezündet wird. Hierbei ertheilt Borax dem Rand der Flamme, namentlich beim Umrühren der Mischung, eine grüngelbe Färbung.

Nach Hosaeus kann man übrigens Soda oder Borax in der Milch schneller erkennen, wenn man 10 CC. Milch mit 0.1 Gramm Weinsteinsäure versetzt und bis zum Kochen erhitzt. Gerinnt die Milch dabei nicht, so ist eins der beiden Salze darin.

8. Auffindung der Salicylsäure oder Benzoësäure.

Beide Substanzen werden neuerer Zeit auch zur Conservirung der Milch gebraucht und sind in kleinen Dosen wohl auch als unschuldig zu betrachten; doch verbietet das deutsche Milchregulativ alle solche Mittel, auch verhindert ein Zusatz von 5 Centigramm Salicylsäure das Dickwerden der Milch nur für kurze Zeit, während eine Menge von 1 Decigramm ihr schon einen eigenthümlich süsslichen Geschmack ertheilt.

Die Salicylsäure findet man im Milchserum:

 1) 100—200 CC. Milch werden mit etwas Alcohol absolut oder mit einigen Tropfen verdünnter Schwefelsäure (nicht Essigsäure) erwärmt, coagulirt und filtrirt. Das Filtrat wird auf 1/3 eingedampst und nochmals filtrirt. Den Rest bringt man in einen Scheidetrichter, schüttelt ihn mit einem gleichen Volumen Aether tüchtig durch und überlässt die Mischung dann der Ruhe, wobei sich der klare Aether bald abscheidet. (Sollte diess nicht geschehen und das Ganze gelatiniren, so helsen

- dem einige Tropfen Spiritus ab.) Man trennt den Aether vom Serum, verdunstet ihn an der Luft und gibt auf den Rückstand im Schälchen 1—2 Tropfen neutrale Eisenchloridlösung (Reagentien). Bei Gegenwart von Salicylsäure und ihren Salzen entsteht sofort eine violette Färbung.
- 2) Benzoësaure. Auch diese Säure und ihre Salze, namentlich die benzoësaure Magnesia werden jetzt zur Conservirung der Milch, besonders der condensirten Milch ohne Zucker, nach Prof. Klebs' Vorschlag, gebraucht.

Zu ihrer Auffindung hat Dr. E. Meissl (Ztschr. f. analyt. Chemie, 21,531) eine Vorschrift gegeben.

100—150 Gramm condens. Milch oder 200—300 CC. gewöhnlicher Milch werden mit etwas Kalk- oder Barytwasser alkalisch gemacht und mit Gypspulver, Bimsstein oder Sand zur Trockne abgedampst.

Der Trockenrückstand, fein zerrieben, wird mit verdünnter Schwefelsäure befeuchtet und 3—4 mal mit dem doppelten Volumen 50% Spiritus kalt ausgeschüttelt. Dieser Spiritus löst die Benzoësäure noch leicht, ebenso Milchzucker und Salze, hingegen wenig oder gar kein Fett.

Die sauer reagirenden spirituösen Auszüge werden mit Kalk- oder Barytwasser neutralisirt, auf ein kleines Volumen eingedampft, nochmals mit Schwefelsäure befeuchtet und schliesslich mit kleinen Mengen Aether ausgeschüttelt.

Nach dem Verdunsten desselben bleibt die Bensoësäure fast rein zurück und wird durch neutrales Eisenchlorid an ihrer fleischfarbigen Reaction erkannt, die noch besser hervortritt, wenn die Benzoësäure erst in einigen Tropfen Wasser gelöst und mit einigen Tropfen essigsaurem Natron versetzt wird.

9. Ganz abgerahmte (centrifugirte) Milch.

Seitdem sich in vielen grössern, rationell geleiteten Milchwirthschaften die Centrifuge eingebürgert hat, um den Rahm aus der frisch gemolkenen Milch binnen 1—2 Stunden zu trennen und zu Butter zu ver-

Milch.

25

arbeiten, findet man auch immer häufiger, namentlich in grössern Städten, diese centrifugirte Milch als Handelswaare auf dem Markt.

Aber überall da, wo sie eingeführt wurde, hat die Frage über ihren Nährwerth oder Nicht-Nährwerth heftigen Streit hervorgerusen, ja es haben sogar Behörden den Verkauf der centrisugirten Milch als einen Betrug, als «ein die menschliche Gesellschaft schädigendes Unternehmen» angesehen und desshalb denselben verboten! Freilich nur für kurze Zeit, denn sie sind bald von den namhastesten Physiologen und Chemikern eines Bessern belehrt worden!

Wir können daher dem deutschen Reichsgesundheitsamt nur dankbar sein, dass es auch die centrifugirte Milch in den Entwurf zum Milchregulativ mitaufgenommen und dadurch den Verkauf derselben als billiges Volks-Nahrungsmittel sanctionirt hat.

Es liegt auch in der That kein Grund dagegen vor, denn ganz abgesehen davon, dass solche centrifugirte Milch noch ganz frisch und süss ist, enthält sie auch, mit Ausnahme des Butterfettes, alle übrigen Milchbestandtheile fast noch in der ursprünglichen Menge, namentlich die blutbildenden Albuminate. Dass eine solche entfettete Milch nicht mehr als Säuglingsnahrung dienen kann und darf, ist selbstverständlich, aber für die ärmern Volkskreise bildet sie, bei billigem Preise, ein vortreffliches, blutbildendes Nahrungsmittel, welches jedenfalls dem dort üblichen, regelmässigen Genuss von Kartoffeln, Reis, Mais, Cichorienbrühe u. drgl. weit vorzuziehen ist.

Nehmen wir mit Prof. C. Voit in München und andern Physiologen an, dass ein Arbeiter als tägliche, normale Kostration mindestens:

120 Gramm Eiweissstoffe (mindestens 190 Gr. knochenfreies Fleisch)

- 56 > Fett und
- 500 > Kohlenhydrate (Zucker, Brot, Alkohol)

bedarf, so werden wir in den ärmern Volksschichten wohl sehr Wenige finden, die diese Menge von Eiweissstoffen täglich in Form von Fleisch aus ihrem Verdienst schaffen können. — Einige Leguminosen, wie Erbsen, Bohnen und Linsen, sowie ganze oder centrifugirte Milch und Käse bieten ihnen den besten Ersatz dafür. Abgesehen davon, dass der Arbeiter in seinen Speisen das theure Butterfett durch Schweinefett, Speiseöl u. dgl. in der centrifugirten Milch wieder ersetzen und sie der ganzen Milch wieder gleichwertig machen kann, so sind die Albuminate in der centrifugirten Milch die allerbilligsten, wie aus folgender Berechnung hervorgeht,

r Kilo Eiweissstoffe kostet:

im fetten Ochsenfleisch ohne Knochen à Kilo Fr. 2	Fr. 8. 65
in den Hühnereiern à Stück 7 ¹ / ₂ Cts	7.50
in ganzer Milch à Kilo 20 Cts	3 4.46
in halbabgerahmter Milch à Kilo 18 Cts	› 4. —
in ganz abgerahmter Milch à Kilo 10 Cts. (theuer berechnet)	» 2. I3
oder mit andern Worten:	

Ein Quantum altes Kuhfleisch für Fr. 1 hat einen Nährwerth v. Fr. 0,80-1,00

>	>	gutes >	*	>	>	>	*	> :	1-1,20
•	•	ganze Milch	*	•	*	•	•	•	2,00
•	>	centrifug. Milc	h »	>	>	*	>	» :	2,25-2,50

Hieraus geht wohl klar hervor, dass die Agitation gegen die centrifugirte Milch eine ganz ungerechtfertigte ist.

Auf dem Markt soll dieselbe aber nur in Gefässen mit deutlicher Bezeichnung «centrifugirte Milch» nebst Verkaufspreis feilgeboten werden. Der Verkaufspreis richtet sich gewöhnlich nach dem Absatz der Magerkäse, wird aber durchschnittlich ein Drittel des Preises für ganze Milch sein.

Verschiedene Analysen von centrifugirter Milch ergaben mir:

Specif. Gewicht	1,035-1,037	
Wasser	90,5 -91,5 %	
Fett	0,20-0,60 ,,	im Durch-
Albuminate	3,0 -3,15 ,,	schnitt 8,40/0
Milchzucker	4,0 -4,5 ,,	Trockensub-
Asche	0,65-0,70 ,,	stanz.

Nach dem Entwurf des deutschen Reichs-Gesundheitsamtes soll die centrifugirte Milch mindestens $9^{0/0}$ Trockensubstanz und darin noch $0.5^{0/0}$ Fett enthalten.

Beim specif. Gewicht von 1,032—1,036 ist die erstere Grenzzahl zu niedrig angegeben und sollte mindestens auf 1,035 erhöht werden, wenn nicht auch *gewässerte* centrifugirte Milch an der Milchwaage als real mit durchschlüpfen soll.

10. Die Buttermilch.

Diese bleibt beim Buttern der Milch oder des Rahms im Butterfass zurück und enthält noch mehr oder weniger von allen Milchbestandtheilen. Gewöhnlich aber ist noch sehr viel Wasser damit vermischt, weil solches beim Buttern noch absichtlich zugesetzt wird, angeblich um die Butterausbeute zu erhöhen. Reine Buttermilch besitzt noch die weissgelbliche Farbe der ganzen Milch, schmeckt aber schwach säuerlich, da ein Theil des Milchzuckers bereits in Milchsäure übergegangen ist.

Da dieselbe häufig im Sommer als angenehm erfrischendes Getränk benutzt, oft aber auch als Medicament von den Aerzten verordnet wird, so füge ich hier die von mir gemachten Analysen der Buttermilch (ohne Butterklümpchen) bei.

Specif. Gew.	1,027.			
Wasser	91,25 0/0			
Albuminate	3,25 ,,			Trockensubstanz.
Milchzucker	3,12 ,,			
Fett	1,70 ,,	8,75	0/o	Trockensubstanz.
Milchsäure	0,25 ,,			
Salze	0,43 ,,			

11. Ganze Analyse der Milch.

Am Schlusse der Methoden zur Untersuchung der Marktmilch angelangt, führen wir noch eine einfache und rasche Methode zur ganzen Analyse der Milch von A. F. Adam an. (Repertoire de Pharmacie No. 4. Avril 1879.) Andere Methoden folgen unter condens. Milch S. 44). Diese erfordert aber wegen der kleinen Menge Milch sehr exactes Arbeiten, wenn die Resultate richtig ausfallen sollen.

Eine 40 CC. haltende Glasröhre, welche oben durch einen Stopfen verschlossen, in der Mitte kugelförmig aufgeblasen ist und nach unten mit einem Glashahn endigt, wird gefüllt mit:

10 CC. 750 Alkohol,

10 CC. neutraler oder neutralisirter Milch, der ein Tropfen Natronlauge zugesetzt wurde, und

12 CC. reinem Aether von 0,725 spec. Gewicht.

Nach tüchtigem Umschütteln überlässt man die Mischung der Ruhe, worauf sich bald zwei Schichten bilden.

Die obere, klare Schicht enthält alle Butter, die untere, opalglänzende dagegen die Albuminate, Milchzucker und Salze.

Nachdem die untere Schicht bis fast auf I CC. abgelassen ist, wird wieder kräftig umgeschüttelt, damit sich die wenige Caseïnlactose, welche sich unten wieder angesammelt hat, nach einiger Ruhe mit der Hauptmasse vereinige.

28 Milch.

Ist diese Flüssigkeit bei Seite gestellt, so wird die Butterlösung in eine tarirte Schale abgezogen und mit Aether nachgespült. Abgedampft, getrocknet und gewogen, erhält man das Gewicht der Butter, welches um 0,01 g zu hoch ist, weil etwas Caseïn zurückgehalten wurde. Durch mehrmaliges Lösen in Aether und Abdampfen kann dieses getrennt werden.

Um die Trennung und Bestimmung der Albuminate und des Milchzuckers auszuführen, wird die erste abgezogene Flüssigkeit mit destillirtem Wasser, welches zum Ausspülen der Röhre gedient hat, auf 100 CC. erhitzt und 8—10 Tropfen concentrirte Essigsäure zugesetzt.

Die Albuminate scheiden sich in weissen Flocken ab. Die Flüssigkeit klärt sich sehr bald, wenn sie einer gelinden Wärme von 40° ausgesetzt wird. Man schüttet dieselbe auf ein tarirtes Filter und bedeckt dieses nach jedem Aufguss, damit kein Verlust eintrete.

Es werden 94—96 CC. einer klaren Flüssigkeit durchlausen, welche die Salze der Milch, das gebildete essigsaure Natron und den Milchzucker enthält. Der Milchzucker wird durch Fehling'sche Flüssigkeit bestimmt. (vide S. 48.)

Man kann auch ein bestimmtes Volumen der Flüssigkeit zur Trocknè eindampfen, wägen, einäschern und aus dem Aschenrückstand den zerstörten Milchzucker berechnen. Die auf dem Filter zurückgebliebenen Albuminate werden wiederholt mit destillirtem Wasser ausgewaschen, dann vorsichtig im Doppelfilter getrocknet und im Filter sammt Inhalt gewogen, wo dann der Unterschied zum leeren Filter das Gewicht derselben angibt.

12. Anderweitige Verfälschungen der Milch und Milchfehler.

In der Literatur findet man immer noch Angaben über eine Menge von Milchverfälschungen, die eben nur in den Büchern stehen, in der Praxis aber nie vorkommen, da sie entweder sogleich entdeckt werden müssten, wie Gyps, Kreide und dergl., oder der Milch einen schlechten Geschmack- geben würden, wie Seifenwasser, oder dem Fälscher zu viel Arbeit und Kosten verursachen müssten. Es ist desshalb wahrlich überflüssig genug, wenn auch in neuern Werken noch chemische Reactionen für Gehirnsubstanz, Chondrin, Glutin u. dergl. aufgeführt werden!

Höchstens wird etwas Stärke, Getreidemehl, Zucker, Eiweiss, Gummiarabicum, Dextrin oder Salz angewendet, um eine gewässerte Milch wieder etwas dickflüssiger und schwerer zu machen.

Ein Blick in das Mikroskop, oder die einfachste chemische Untersuchung genügt, um solche Verfälschungen zu entdecken. Unterm Mikroskop zeigt sich unverfälschte Milch so wie Seite 7 angegeben worden ist.

Stärke- oder Mehleusätze zeigen andere Formen unterm Mikroskop und werden auch beim Betupfen mit verdünnter Jodtinctur sofort blau. In Ermangelung des Mikroskops kann man auch der im Reagenzglas zum Kochen erhitzten Milch etwas verdünnte Jodtinctur direct zusetzen. Hierbei ist jedoch zu bemerken, dass die Anfangs entstehende gelbe Färbung wieder verschwindet und desshalb zu falschen Schlüssen führen könnte. Man muss so viel Jodtinctur zufügen, bis die gelbe Farbe nach dem Umschütteln constant bleibt, wobei dann auch bei Gegenwart von Stärke oder Mehl die blaue Färbung eintreten wird.

Rohrsucker kann nicht in erheblicher Menge zur Verfälschung dienen, da schon eine geringe Quantität desselben der Milch einen unnatürlich süssen Geschmack gibt.

Milchzucker ist derjenige Bestandtheil der Milch, welcher die constantesten Gewichtsverhältnisse aufweisst und nur zwischen 4¹/₂—5¹/₂°/₀ schwankt. Desshalb hat man auch die quantitative Bestimmung desselben als die rationellste Milchprüfung empfohlen.

Es wäre diess richtig, wenn es eben nicht zu leicht wäre, einer gewässerten Milch wieder die nöthige Menge Milchzucker zuzusetzen.

Man findet den Milchzucker durch Titriren mit Fehlings Lösung (s. Seite 47 condensirte Milch). Ein höherer Gehalt als 6% spricht für absichtlichen Zusatz.

Eiweiss oder Eigelb geben sich durch geronnene Flocken auf der gekochten Milch zu erkennen.

Gummi arabicum und Dextrin werden wohl selten benutzt, doch sind mir selbst 2 Fälle mit Zusatz von ersterm vorgekommen.

Die Milch wird mit einigen Tropfen Essigsäure coagulirt, aufgekocht und filtrirt. Das Filtrat wird ungefähr bis auf den 5. Theil des Volumens verdampft und Alkohol absolut zugesetzt, der beide Stoffe als weisse Flocken niederschlägt.

Dextrin wird ausserdem noch durch verdünnte Jodtinctur erkannt. Grössere Mengen geben damit eine dunkelblaue, mittlere ($5^{0}/0$) eine hellviolette, und kleine Mengen ($1^{0}/0$) eine weinrothe Färbung.

Bereits aufgekochte Milch lässt sich daran erkennen, dass sie mit einem gleichen Volumen *Quajactinctur* beim Schütteln nicht blau gefärbt wird, frische Milch aber sofort (vde. S. 12).

Milchfehler.

Es ist wohl begreiflich, dass ein so zusammengesetztes Product wie die Milch, theils schon im Thierkörper selbst, durch Fütterungsverhältnisse, theils auch erst nach dem Melken, Veränderungen erleiden kann, welche die Milch zum Genuss untauglich machen.

Man hat diese Veränderungen mit dem Collectivnamen «Milchfehler» belegt, wohl zu unterscheiden von derjenigen Milch, welche von Thieren abstammt, die an *Tuberkulose* (Perlsucht) oder an *Maul*- und *Klauenseuche* leiden, denn solche Milch ist ein für allemal vom Markte ausgeschlossen, ebenso auch *die* Milch, welche die Kühe nach dem Gebären ca. 8 Tage lang liefern (Colostrum oder Beestmilch), weil diese reicher an *Eiweiss* und *abführenden Salzen* ist. Solche Milch ist von schleimiger, klebriger Beschaffenheit, von gelber Farbe und unangenehmem Geruch. Im Cremometer aufgestellt, gibt sie oft eine Rahmschicht bis zu 50%, doch ist dies kein wirklicher Rahm.

Unterm Mikroskop erscheinen die Butterkügelchen meistens mit einem festen Kern im Innern (Colostrumkörperchen), so dass sie 4 bis 5 mal grösser aussehen als die gewöhnlichen Fettkügelchen, oft hängen sie auch in grössern und kleinern Klumpen zusammen, die eine gekörnte Oberfläche haben.

Die wirklichen Milchfehler kommen gewöhnlich nur bei einer einzelnen Kuh vor und erstrecken sich meistens auch nicht auf die ganze Milch, sondern nur auf gewisse Theile derselben, namentlich auf Milchzucker und Käsestoff. Doch können auch geringe Mengen solcher Milch grosse Massen gesunder Milch inficiren und daher zum Genuss unbrauchbar machen. Da man aber seider diese Fehler erst längere Zeit nach dem Melken entdeckt, so ist es stets rathsam, namentlich die Milch für Säuglinge erst aufzukochen, wobei die Pilzkeime zerstört werden, die gewöhnlich die Ursache der Milchfehler sind.

Zu solchen Milchfehlern rechnen wir die wässrige, schleimige oder fadenziehende, bittere, säuerliche, blaue, gelbe oder rothe Milch.

Wässrige Milch von bläulichweisser Farbe und arm an Butter und Trockensubstanz liefern Kühe, die fast ausschliesslich mit Branntweinschlempe, Rüben, Biertrebern und dergl. gefüttert werden.

Ueber die Schlempefütterung hat sich vor einiger Zeit zwischen zwei Chemikern im Repertor. für analytische Chemie Nr. 9 1881 eine Diskussion entsponnen, auf welche Prof. Dr. König in Münster antwortete, dass zwischen Schlempe und Schlempe unterschieden werden müsse.

Milch.

31

Als abnormes und ungesundes Futter bezeichnet er Schlempe, die bei der Stärkemehlfabrikation und aus der Melasse gewonnen wird; erstere, weil sie weder Stärkemehl noch die nöthige Menge von mineralischen Stoffen mehr enthalte und desshalb leicht Krankheiten bei den Kühen verursachen könne, letztere, weil sie aus einem an sich abnormen Rohmaterial gewonnen werde.

Dagegen sollen Getreide- und Kartoffelschlempe, die bei der Spiritusfabrikation gewonnen werden, kein ungesundes Futter sein, weil die Nährstoffverhältnisse in demselben dem Rohmaterial entsprechen; immerhin in der Voraussetzung, dass sie weder im Uebermaass verfüttert, noch bereits in Gährung übergegangen seien.

In diesem Schlusssatz liegt eben der Schwerpunkt der Frage, denn wie viel Kartoffelschlempe wird nicht verfüttert, die bereits in Gährung übergegangen ist?

In solcher aber bilden sich sofort organische Säuren und Bacterien, die einen nachtheiligen Einfluss auf die Milch ausüben, so dass dieselbe fettärmer und wässriger wird und meistens nur ein specifisches Gewicht von 1,027—1,028 hat.

Aus diesem Grund hat ein Chemiker die Grenzzahlen für normale Milch bei Schlempefütterung noch herabgesetzt wissen wollen. Als ob eine solche Fütterung als «normale» zu betrachten wäre!

Bei der Fütterung mit Biertrebern bekommt die Milch oft einen starken Geschmack nach Malz, desshalb hat auch die Chamer Milchgesellschaft ihren Lieferanten die Fütterung der Kühe mit Malz verboten (s. auch S. 34). Durch solches wird die Milchproduction auch keineswegs verbessert, sondern nur die Mästung der Kühe befördert.

Hochträchtige Kühe eines Stalles liefern oft eine Milch, die so reich an Eiweissstoffen ist, dass sie an der Milchwaage 34—36° zieht und selbst nach 24 Stunden keine sichtbare Rahmabsonderung im Cremometer zeigt. Solche Milch ist nicht als «abgerahmt» zu betrachten, aber zur Kinderernährung ist sie zu gehaltreich.

Schleimige und fadenziehende Milch hat schon vielfache Studien der Fachmänner hervorgerusen. Bekannt ist, dass in Norwegen solche fadenziehende Milch als beliebtes Nahrungsmittel benutzt und durch Einlegen von Fettkraut (Pingicula vulgaris) in die Milch hergestellt wird. Aber auch die Kühe selbst geben schon beim Melken eine solche Milch, wenn sie dieses Fettkraut unterm Futter mitbekommen haben.

Anderseits ist aber auch nachgewiesen, dass diese Erscheinung vielfach auch da auftritt, wo von Fettkraut keine Rede ist. Hier

dürfte sie wohl durch Unreinlichkeit in den Milchkellern und Milchgefässen ihren Entstehungsgrund finden.

Nach den Untersuchungen an der landwirthschaftlichen Schule in Proskau von Dr. Schmidt in Mühlheim (Pflugers Archiv Nr. 14, 1882) beruht diese Erscheinung auf einem Gährungsvorgang, welcher nicht das Casein, wohl aber den Milchzucker zersetzt und in schleimige Gährung überführt, wobei verschiedene organische Säuren, wie Milch- und Buttersäure, entstehen, die eine stark saure Reaction der Milch bewirken.

Es bilden sich dabei Mikroorganismen, die kleine, runde, stark lichtbrechende Gebilde darstellen und bei den stärksten Vergrösserungen selbst Bewegungs-Erscheinungen zeigen. Meistens sind es nur vereinzelte Mikrokokken, oft aber auch bilden sie zusammenhängende Ketten aus fünfzehn und mehr Gliedern. Einige Tropfen solcher fadenziehenden Milch sind im Stande, 200—300 CC. guter Milch innert 24 Stunden zu inficiren, den Milchzucker derselben zu zersetzen und sie schleimig und fadenziehend zu machen.

Durch Erwärmen der Milch auf 60—700 können diese Mikroorganismen getödtet werden. Bei ihrem Auftreten in der Milch empfiehlt man Fütterung der betr. Kühe mit bittern Mitteln, in Verbindung mit Leinsamenschleim und 6—7 Gramm Kochsalz oder Salzsäure per Dosis während mehrerer Tage. Auch bei Euterentzündungen der Kühe entsteht fadenziehende Milch. Ist auch Eiter vorhanden, so vermischt sich dieser mit der Milch.

Man erkennt den Eiter unterm Mikroskop an den blassen, runden, schwach granulirten Bläschen von verschiedener Grösse, die beim Betupfen mit Essigsäure stark aufquellen und ihre granulirte Oberfläche verlieren.

Euterentzündungen oder Nierenerkrankungen der Kühe färben mitunter die Milch *siegelroth* oder *braunroth*, und deren Rahm ist ebenso gefärbt, doch setzt sich der Farbstoff der Milch bald am Boden des Gefässes ab.

Oft rührt aber auch eine röthliche Färbung der Milch nur von dem Genuss gewisser Pflanzen her, die einen rothen Farbstoff enthalten, wie Krapp, Labkraut, Mohrrüben u. dgl.

Solche Milch bleibt roth gefärbt, ohne Bodensatz und stammt gewöhnlich nicht nur von einer Kuh ab, sondern von allen, die diese Kräuter gefressen haben.

Gewisse Pilze, die aus noch unbekannten Ursachen in der Milch entstehen, ertheilen derselben erst einige Zeit nach dem Melken einen

auffallend bittern Geschmack, so dass dieselbe weder für sich noch als Butter oder Käse Verwendung finden kann.

Andere Pilze entstehen erst in der geronnenen Milch und bewirken auf dem Rahm dunkelblaue, oft auch einzelne gelbe oder orangerothe Flecken, die an Grösse zunehmen, so dass schliesslich die ganze Rahmschicht blau wird.

Mit dem Mikroskop kann man diese Pilze schon vorher als lange Fäden und einzelne herumschwimmende Monaden und Vibrionen erkennen. Man hat diesen Pilz Vibrio cyanogenus genannt und glaubt, dass er die Zersetzung des Caseïns bewirke.

In Folge von Verdauungsstörungen der Kühe, mehr aber noch wegen dumpfer und schwüler Stallungen oder aus Sorglosigkeit im Wirthschaftsbetrieb, wird die Milch oft schon kurz nach dem Melken und selbst bei mittlerer Temperatur so sauer, dass sie bald gerinnt. Solche Milch ist namentlich als Kindernahrung gesundheitsschädlich.

Ein anderer Milchfehler, der jetzt häufig die Chemiker beschäftigt, bewirkt das Blähen der Käse.

Seit circa einem Jahrzehnt oder noch etwas länger kommt es nämlich sehr häufig vor, dass die aus anscheinend guter Milch bereiteten Käse schon unter der Presse, mehr aber noch auf dem Lager sich bedeutend aufblähen und schliesslich Risse und Sprünge fast von Armsdicke bekommen.

Die Käser haben lange behauptet, dass diese Erscheinung von Milchpulvern herrühre, die dem Vieh gefüttert würden, um eine grössere Menge Milch zu erhalten. Oft genug ist desshalb die Milch zum Chemiker gewandert, um sie auf Milchpulver zu prüfen, natürlich ohne Resultat! Neuerer Zeit wird einfach behauptet und hat z. B. im Kanton Luzern erst vor Kurzem einen heftigen Streit hervorgerufen, dass die Milch durch das Beschütten der Wiesen mit Jauche verdorben würde, welche freie Schwefelsäure oder Eisenvitriol enthalte.

Beide obigen Meinungen sind falsch, denn es ist hinlänglich bewiesen, dass das Blähen der Käse auch auf den Alpen und in andern Gegenden vorkommt, wo weder Milchpulver gefüttert, noch schwefelsäurehaltige Jauche benutzt wird. Erst vor einigen Wochen habe ich mich selbst davon überzeugt, dass Kühe, die absichtlich auf einer frisch mit schwefelsäurehaltiger Jauche beschütteten Wiese den ganzen Tag über zur Weide waren, weder sofort, noch später eine Milch lieferten, die das Blähen der Käse hervorgerufen hätte.

 $\mathsf{Digitized} \, \mathsf{by} \, Google$

Nach vielfältigen Beobachtungen Sachverständiger ist es auch hier ein Pilz, der diese Erscheinung hervorruft, der aber leider erst bemerkbar wird, wenn die Milch im Cremometer einige Tage gestanden hat und die Hauptmasse derselben schon verarbeitet ist.

Nach 3—4-tägigem Stehen der Milch im Cremometer bemerkt man, dass sich die Rahmschicht etwas gehoben und gewölbt hat und unter derselben die Milch viele Bläschen zeigt, die von unten nach oben, oft kettenförmig an einander gereiht, sich folgen. Es sind diess Kohlensäurebläschen, die durch eingetretene Gährung der Milch entstanden sind. Der Gährungserreger ist aber jener Pilz, der nun unterm Mikroskop, nach meinen Beobachtungen, als spinnenwebartiges Gebilde die ganze Milch durchzieht.

Wie und warum derselbe entsteht, ist bis jetzt noch unbekannt und auch die Hindeutung auf Unreinlichkeit im Milchbetrieb ist hier wenigstens nicht immer der Grund, denn diese Erscheinungen haben sich auch da gezeigt, wo die grösste Reinlichkeit und die schärfste Milchkontrolle herrscht.

Nach meinen neuesten Erfahrungen bringt auch das Füttern mit Biertrebern solche Milch hervor, denn in einer Käserei, die viele geblähte Käse hatte und in welcher ich jede einzelne Milch untersucht und im Cremometer aufgestellt hatte, blieb alle Milch normal, ausgenommen die obige.

Wie bereits bemerkt, treten alle diese Milchfehler meistens nur bei einzelnen Kühen auf, da sie aber alle ein grosses Infectionsvermögen besitzen, so können sie auch die Marktmilch inficiren. In dieser aber ist es sehr schwierig, solche krankhafte Milch zu entdecken, höchstens gibt uns das Mikroskop noch einige Anhaltspunkte.

Als krankhafte und desshalb ungesunde Milch ist zu bezeichnen:

- 1) jede Milch, welche Milchgerinsel enthält,
- die unterm Mikroskop andere Formen zeigt als die auf Seite 7 abgebildeten Milchkügelchen,
- 3) welche nicht die gewöhnliche Consistenz hat, sondern wässrig oder zähe ist,
- 4) die irgend eine andere Farbe als normale Milch hat,
- 5) die einen auffallenden Geruch, oder einen bittern, salzigen, fauligen Geschmack hat,
- 6) die beim Aufstellen im Cremometer nach 3—4 Tagen in Gährung kommt, Kohlensäurebläschen entwickelt und eine gewölbte Rahmschicht hat (in normaler Milch ist die Rahmschicht eher etwas eingesunken und vertieft),

7) die nach Zusatz von Lab nicht dick wird.

Muss irgend eine solche krankhafte Milch dennoch als Kindernahrung dienen, so ist dieselbe wenigstens vorher aufzukochen, wodurch die meisten Pilzkeime zerstört werden.

Allgemeine Betrachtungen zur Untersuchung der Marktmilch.

Aus vorstehenden Kapiteln haben wir ersehen, mit welchen Instrumenten und nach welchen Methoden die Untersuchung der Marktmilch am schnellsten und sichersten ausgeführt werden kann.

Dennoch können auch hier Fälle vorkommen, dass eine Milch von dem einen oder andern Bestandtheil zuviel oder zu wenig enthält, oder dass alle Bestandtheile zusammen sich so an der äussersten Grenze normaler Milch bewegen, dass ein sicheres Urtheil über ihre Realität nicht möglich ist. In solchen Fällen wird ein gewissenhafter Chemiker vor der Abgabe seines Gutachtens womöglich noch die sogenannte «Stallprobe» vornehmen lassen, d. h. die betr. Kühe gleich nach dem Tag der ersten Untersuchung und zur gleichen Melkzeit vollständig ausmelken lassen und die gemischte Milch mit der früheren physikalisch und chemisch genau vergleichen.

Zu beachten ist dabei, dass dieses Melken durch einen fremden unparteiischen Sachverständigen ausgeführt werden muss, denn es ist schon öfters vorgekommen, dass der Milchfälscher, im Bewusstsein seiner Schuld, die eigenen Kühe dabei nicht ausgemolken hat, um so eine fettärmere Milch als Vergleichsmaterial zu liefern, da die zuletzt aus dem Euter kommende Milch die rahmreichste ist.

Auch darf die Milch nicht gleich im Stall durch Einstellen in kaltes Wasser auf ihr specif. Gewicht geprüft werden, denn sie enthält da noch viel Gas- und Luftblasen, welche bei zu rascher Abkühlung nicht entweichen können und ein zu leichtes specif. Gewicht ergeben.

Zweckmassig ist es auch, von jeder einzelnen Kuh des Stalles eine besondere Milchprobe nummerirt mit nach Hause zu nehmen, um die Kuh herauszufinden, welche eine anormale Milch liefert.

Wird die Stallprobe richtig ausgeführt, so gibt sie die sichersten Anhaltepunkte zur Begutachtung der zweifelhaften Marktmilch. Entweder stimmen die Gehaltsverhältnisse und das specifische Gewicht beider überein, so kann der Lieferant nicht als Milchfälscher ver-

zeichnet werden, oder die Stallprobe ergibt eine gehaltreichere Milch, so geschieht ihm kein Unrecht.

Kleinere Differenzen in den Gehaltsverhältnissen einer Milch können übrigens auch von einem Tag zum andern eintreten, und der chemische Experte wird darauf auch Rücksicht nehmen; bei stattgehabter Verfälschung der Milch durch Wasserzusatz oder Abrahmen sind diese Differenzen jedoch gewiss so gross, dass kein Zweifel mehr möglich ist und der Experte sein Gutachten mit voller Gewissensruhe abgeben kann.

Zur fernern Begutachtung einer Milch, namentlich auf Wassersusats, dient auch ein Verfahren, welches bis jetzt viel zu wenig Beachtung gefunden hat.

Dr. Schröder in Frauenfeld und ich haben durch zahlreiche Untersuchungen die Beobachtung gemacht, dass das nach dem freiwilligen Gerinnen der Milch entstandene Serum ein viel constanteres specif. Gewicht hat als die Milch selbst, und nur zwischen 1,027 — 1,029 schwankt.

Diess bezieht sich nicht nur auf die Marktmilch, sondern auch auf die Milch der einzelnen Kühe, woraus hervorgeht, dass die in *Serum* enthaltenen Stoffe viel weniger Schwankungen unterliegen als der ausgeschiedene Käsestoff und das Fett.

Bei jeder Milchuntersuchung sollte deshalb auch das specifische Gewicht des Milchserums bestimmt werden und ein solches unter 1,026 für eine mit Wasser verfälschte Milch sprechen.

Da im Sommer häufig Milch zur Untersuchung geschickt wird, die schon unterwegs dick geronnen ist, so lässt sich auch bei dieser ein allenfallsiger Wasserzusatz durch die Wägung des Serums im Picnometer noch bestimmt nachweisen.

Ein anderer Punkt bei den Milchuntersuchungen ist leider bis jetzt auch viel zu wenig berücksichtigt worden, er betrifft das gehörige Umrühren der Milch in den Transportgefässen.

Unendlich viel ist in den letzten Jahren über Milchanalyse geschrieben worden, die geringen Differenzen zwischen dieser und jeder Methode sind bis auf Milligramme hinaus geschildert worden, über das gehörige Mischen der Milch vor jeder Untersuchung ist aber wenig bemerkt und doch hängt so ausserordentlich viel davon ab.

In einer Schweizerstadt hat sich erst vor Kurzem ein langer Prozess abgespielt, weil bei der Vorprüfung der Milch von der Polizei auf dem Markt dieselbe nicht gehörig umgerührt worden war und der untersuchende Chemiker dann Resultate erhielt, die puncto Fettgehalt einer und derselben Milch aus dem gleichen Gefäss sehr differirten.

Solche Fehler sind viel wichtiger als wenn die Milch mit diesem oder jenem Instrument untersucht und sich dabei 1/10 mehr oder weniger Fett ergeben hat, sie schaden dem Renommée des Chemikers, selbst wenn er ganz unschuldig dabei ist, viel mehr als obige kleine Differenzen, und das Publikum wird mit Recht misstrauisch gegen alle solche Untersuchungen.

Möge deshalb jeder Chemiker, der mit Milchuntersuchungen betraut ist, dafür Sorge tragen, dass die Milch bei der Entnahme vorher sorgfältig gemischt wird, möge er aber auch bei seinen eigenen Untersuchungen und Controllmethoden dasselbe thun. Manche falsche Zahlen über den Fettgehalt der Milch mit diesem oder jenem Instrument würden dann richtigern Angaben weichen.

Durch die Einführung der Milchregulative in vielen Städten ist die Aufgabe des Chemikers, ein richtiges Gutachten über die Qualität einer Milch abzugeben, bei einer richtigen Untersuchungsmethode jetzt sehr erleichtert, ebenso aber auch die Aufgabe des Richters, ein gerechtes Urtheil zu fällen, denn Chemiker und Richter stützen sich auf die gesetzlich verlangten Gehaltsverhältnisse der Milch. Anders aber da, wo noch keine solchen Regulative bestehen. Hier sucht der Angeklagte und noch mehr dessen Vertheidiger vor Gericht alles Mögliche hervor, um seine Unschuld zu beweisen.

So soll z. B. bei der Milch der Wechsel der Fütterung, der Uebergang vom Trockenfutter zum Grünfutter, das Fressen von nassem Gras, von weissen Rüben, von Rebenblättern, oder schwere Arbeit der Kühe auf dem Acker, Krankheit einer Kuh u. dergl. mehr, Schuld an der schlechten Milch sein.

Derselbe chemische Experte, der vom gleichen Advocaten vielleicht erst gestern in einem andern Milchprozess als Autorität gepriesen wurde, der gilt heute nichts mehr, seine Analyse und sein Gutachten ist unrichtig, die Müller'sche Waage taugt nichts, da es Milch von 1,015—1,040 specifischem Gewicht und 1—2 Procent Buttergehalt gibt.

Beweis: ein ganzer Stoss einschlagender Literatur!

Antrag auf Nichtschuldig!

Der chemische Experte sieht sich dann einem Kreuzseuer von Fragen ausgesetzt, die nicht immer leicht zu beantworten sind und auch Vertrautheit mit der physiologischen Literatur beanspruchen.

Er muss dem Richter beweisen können, dass die aufgestellten Behauptungen unrichtig sind, dass vielfache Beobachtungen von Boussingault, Fleischer, Fleischmann, Kühne u. A. hinlänglich constatirt haben, dass die Qualität der Milch sich zwar durch den Wechsel des Futters

allmälig ändern kann, nie aber innert 12—24 Stunden, oder von einer Melkung zur andern, ebensowenig wie geringe Milch sich innert dieser Zeit durch kräftigeres Futter wieder verbessern kann. Desgleichen ist es erwiesen, dass die Milch der Kühe, welche zum Zug verwendet werden, höchstens an Quantität etwas abnimmt, keineswegs aber an der Qualität.

Auch der Unterschied zwischen Morgen- und Abendmilch wird häufig als Ausrede genommen, während ein solcher in Wahrheit kaum existirt.

Die Abendmilch enthält allerdings im Durchschnitt etwas mehr Rahm als die Morgenmilch, doch beträgt dies kaum ¹/₂—⁸/₄ Procent und übt demnach weder auf die Milchwaage noch auf die chemische Analyse einen bemerkenswerthen Einfluss aus.

Die Angaben von Prof. Fleck in Dresden (die Chemie im Dienste der Gesundheitspflege, Seite 104), dass der Fettgehalt der Abendmilch mehr als doppelt so gross sei wie in der Morgenmilch und bei beiden zwischen 5,1 und 2,1 Procent schwanke, ist ganz unrichtig. Nie hat es Kühe gegeben, die solche Differenzen gezeigt hätten!

Eine andere Frage, welche bei Milchprocessen namentlich da vorkommt, wo halbabgerahmte Milch als Marktmilch gebraucht wird, ist die, ob eine «ganze» Milch, welche mit so viel Wasser versetzt worden ist, dass sie dem Rahm- und Buttergehalt einer halbabgerahmten entspricht und als solche verkauft wird, als verfälscht zu betrachten sei oder nicht?

Ich meinestheils halte dies unbedingt für eine grobe Verfälschung, denn wenn es auch am Ende gleichgültig wäre, ob die zum Kaffee verwendete Milch durch Abrahmung oder Wasserzusatz verringert worden ist, so gilt dies doch keineswegs für die Milch, die zur Ernährung des Kindes gebraucht wird.

Durch den theilweisen Entzug des Rahmes bleiben doch die Eiweisssubstanzen, der Milchzucker und die zur Knochenbildung nothwendigen Salze fast vollständig in der Milch zurück, durch Wasserzusatz wird aber die Milch nicht allein schneller sauer, sondern obige Bestandtheile werden auch fast um die Hälfte verringert.

Diejenigen, welche halbabgerahmte Milch für ihre Kinder verwenden, kennen die Qualität derselben und können ihre Ernährungsweise darnach einrichten, dem Milchlieferanten steht aber kein Urtheil darüber zu, ob die Milch nur zum Kaffee oder als Ersatz der Muttermilch gebraucht wird.

Polizeiliche Vorschriften zur Untersuchung der Marktmilch.

Von welchen guten Folgen eine regelmässige polizeiliche Controlle der Marktmilch und namentlich die Veröffentlichung des Befundes mit Namensnennung der Lieferanten ist, hat sich in den letzten Jahren in allen den Städten gezeigt, in welchen gute Verordnungen darüber bestehen. Leider gibt es aber noch viele Städte, in denen entweder gar keine oder sehr mangelhafte Verordnungen existiren, die den lokalen Verhältnissen durchaus nicht entsprechen.

Um nun bei der polizeilichen Milchcontrolle ein gleichmässiges und sicheres Resultat zu erzielen, dürften wohl folgende Normen zu empfehlen sein:

a. Anforderungen an die Milchlieferanten.

- I. Es darf keine Milch auf den Markt gebracht werden, welche von kranken Kühen abstammt, namentlich nicht von solchen, welche an Perlsucht, Maul- und Klauenseuche oder Milzbrand leiden, oder von Kühen, die erst innert der letzten 8 Tage gekalbt haben (Colostrum, Beestmilch), ebenso auch keine unangenehm riechende oder schmeckende, auffallend gefärbte oder verdorbene Milch.
- 2. Alle Milchtransportgefässe und Messgefässe mussen von äusserster Sauberkeit sein und entweder aus Holz oder aus verzinntem Kupfer- oder verzinntem Eisenblech bestehen (nicht aus blossem Kupfer oder Eisenblech, noch weniger aus Zink) und mit gut schliessendem Deckel versehen sein. Sie sollen möglichst ohne grosse Erschütterung transportirt werden, am Besten auf Federwagen oder hängend.
- 3. Jedes einzelne Transportgefass muss an sichtbarer Stelle ein befestigtes Schild tragen, an welchem ausser dem Namen des Lieferanten, auch die Bezeichnung des Inhaltes, ganze, halbabgerahmte oder centrifugirte Milch, sowie der Verkaufspreis dieser 3 Sorten deutlich angegeben ist.
- 4. In den Milchverkaufslokalen muss die grösste Reinlichkeit herrschen; sie sollen trocken und luftig sein und keine unangenehmen Gerüche enthalten. Sie dürfen nicht als Schlafstätten benutzt werden. Die Milchgefässe unterliegen denselben Vorschriften wie sub 2 und 3.

b. Vorschriften für die Polizeibediensteten.

Dieselben müssen vorerst durch einen Sachverständigen über das Prinzip der Milchwaage, event. des Feeser'schen Lactoscopes aufgeklärt und mit der Handhabung derselben vertraut gemacht werden.

Sämmtliche Instrumente sind vorher vom Sachverständigen auf ihre Richtigkeit zu prüfen und mit einem amtlichen Stempel zu versehen.

- a) Vorprüfung der Milch mit der Milchwaage.
- I. Die Milch wird vorerst in den Gefässen gut umgerührt, um eine gleichmässige Mischung zu erzielen. Der Inhalt sämmtlicher Gefässe eines Lieferanten ist zu untersuchen, da die Milch in den einzelnen Gefässen oft von verschiedener Qualität ist.
- 2. Die gut gemischte Milch wird in den schräg gehaltenen Cremometer ruhig an den Wandungen eingeschüttet, damit kein Schaum entsteht, welcher die Wägung unsicher macht.
- 3. Einsenken der Milchwaage und Notirung der Grade.
- 4. Bestimmung der Temperatur mit einem Thermometer von Cels.
- 5. Correctur der Milchgrade nach Tabelle I. und Notirung derselben.
- 6. Als verdächtig ist zu bezeichnen:

jede ganse Milch, welche nach der Cor-

Grade von 29—34 hat,

aber ein dünnflüssiges, etwas bläuliches Ansehen oder auffallenden Geruch besitzt; jede halbabgerahmte Milch, welche andere Grade als 301/2-35 zeigt;

jede centrifugirte Milch, welche andere Grade als 35-37 hat.
b) Vorprüfung der Milch mit dem Lactoscop von Feeser.

Da, wo dieses anstatt der Milchwaage eingeführt ist, wird

folgendermassen verfahren:

Vermittelst der beigegebenen Pipette werden 4 Ctmtr.

Wermittelst der beigegebenen Pipette werden 4 Ctmtr. Milch in das Lactoscop gebracht. Nun werden so lange kleine Menge Wasser unter Umschütteln zugesetzt, bis die einzelnen Striche an der Milchglasscala gerade so weit sichtbar werden, dass sie alle gezählt werden können.

Tritt dies bei ganzer Milch erst ein, wenn die Flüssigkeit beinahe oder ganz bis zur Zahl 3 (d. h. 30/0 Fett) reicht, so ist die Milch als normale Milch unbeanstandet zu lassen. Unter dieser Zahl ist sie als verdächtig zu bezeichnen, ebenso halbabgerahmte Milch, wenn die Flüssigkeitssäule nicht bis zur Zahl

13/4 reicht. (Bei dem von mir vereinfachten Lactoscop (Seite 19) sind gleichfalls 4 Ctmtr. Milch zu nehmen und dann ohne Weiteres bei ganzer Milch bis zur obern Marke, bei halbabgerahmter bis zur untern Marke mit Wasser zu füllen. Bei unverfälschter Milch dürfen dann die Striche an der Milchglasscala noch nicht sichtbar sein.)

- 7) Von jeder verdächtigen Milch ist in Gegenwart des Milchlieferanten 1/4—1/2 Liter in eine saubere, trockne Flasche zu füllen, zu versiegeln und zu etiquettiren. Auf der Etiquette ist statt des Namens vom Lieferanten nur eine laufende Nummer, sowie die gefundenen Milchgrade zu notiren.
- 8) Die Flaschen werden von der Polizeibehörde dem chemischen Experten sofort zur weitern Untersuchung übermittelt.

c) Vorschriften für den chemischen Experten.

Nach Empfang der verschiedenen Milchproben hat der chemische Experte, nach gutem Umschütteln jeder einzelnen Milch, sofort zu bestimmen:

1) das specifische Gewicht der Milch bei 150 Cels.

Dasselbe sollte in ganzer Milch 1,029 — 1,033 höchstens 1,034, in halbabgerahmter " 1,030¹/2—1,035

" centrifugirter " 1,035 — 1,037 betragen.

(Als Controllanalyse empfiehlt sich das Aufstellen der Milch im Cremometer während 24 Stunden und Bestimmung des specifischen Gewichts der blauen Milch, Seite 10.)

2) Bestimmung des Fettgehaltes mit dem Lactobutyrometer oder auf gewichtsanalytischem Weg:

Ganze Milch sollte
halbabgerahmte
centrifugirte

30/0 Fett
1,8—20/0 ,, enthalten.

(Einige norddeutsche Districte mögen sich mit 2¹/2 ⁰/₀ Fett begnügen).

3) Bestimmung der Trockensubstanz:

Ganze Milch sollte 12,5 % Trockensubstanz halbabgerahmte 11 % , enthalten.

4) Event. Aufsuchung von Conservirungsmitteln, wie Salicylsäure, Borax u. s. w.

Condensirte Milch.

Die Darstellung dieses jetzt soviel gebrauchten Präparates ist an und für sich eine sehr einfache. Die Milch, wie sie von der Kuh kommt, wird mit einer gewissen Menge Rohrzucker versetzt in Vacuumapparaten bei einer Temperatur von 50—55° C. bis ca. auf 1/8 ihres Volumens, oder bis zur Honigconsistenz eingedampst, abgekühlt und sosort in verzinnte Blechbüchsen gefüllt, die lustdicht verlöthet werden.

Mit Ausnahme des Wassers enthält deshalb die condensirte Milch alle andern Milchbestandtheile in unveränderter Menge und Form, selbst die Eiweissstoffe sind bei der niedern Temperatur noch nicht coagulirt. Im Allgemeinen ist daher auch die condensirte Milch ein ziemlich gleichmässig zusammengesetztes Präparat, welches je nach der Consistenz und der Menge des Rohrzuckers besteht aus:

		Chamer Mi	r Milch	
24 —30	Proc.	24 —25	Proc.	
8,5—11,5	,,	9,5—10,5	,,	
9 —11	"	9,5—11,5	"	
12 —15	,,	14,0—15,0	,,	
35 -40	,,	38,0—39,0	,,	
1,5— 2,5	,,	· 1,9— 2,2	"	
	8,5—11,5 9—11 12—15 35—40	8,5—11,5 ,, 9—11 ,, 12—15 ,, 35—40 ,,	24 — 30 Proc. 24 — 25 8,5—11,5 ,, 9,5—10,5 9 — 11 ,, 9,5—11,5 12 — 15 ,, 14,0—15,0 35 — 40 ,, 38,0—39,0	

Geringe Schwankungen im Fett- und Eiweissgehalt der condensirten Milch kommen in jeder Fabrik vor und haben ihren Grund in der verschiedenen Lebensweise und Fütterung der Kühe in den verschiedenen Jahreszeiten. Auch verdickt sich die condensirte Milch im Laufe der Zeit noch etwas in den Büchsen, was wohl theils einem allmähligen Aufquellen des Caseins, theils einem etwelchen Verdunsten des Wassers durch die Poren des Bleches zuzuschreiben ist.

Milch.

43

Aus diesem Grunde hat es auch keinen Werth, vergleichende Analysen von condensirter Milch aus verschiedenen Fabriken zu machen, wenn man nicht weiss, ob diese aus dem gleichen Jahrgang und der gleichen Saison abstammen.

Gute condensirte Milch hat ein weisslich gelbes Aussehen, einen rein süssen, nicht käsigen Geschmack und ein specifisches Gewicht von 1,30—1,40.

An einem Spatel darf die in breiten Streifen ablaufende Milch keine Knötchen oder Zuckerkrystalle sehen lassen, sondern sie muss homogen und glatt sein. In einer frisch geöffneten Büchse darf sich weder ein käsiger Bodensatz noch eine Decke von auskrystallisirtem Zucker zeigen.

In 4 Theilen kalten Wassers muss sich die Milch leicht und ohne Flocken lösen.

Unterm Mikroskop, mit einem Tropfen Oel bedeckt, erkennt man grosse Krystalle von Rohr- und Milchzucker, zahlreiche Fettkügelchen, seltener vereinzelte Krystalle von milchsaurem Kalk.

Rohrzucker bildet ziemlich grosse monoklinische Prismen, Milchzucker vierseitige schiefe Prismen, milchsaurer Kalk stellt Büschel kleiner Nadeln vor, die die Form von Pinseln haben.

Es ist in den letzten Jahren von einigen Chemikern die Behauptung aufgestellt worden, dass die condensirte Milch von Cham und andern grossen Fabriken aus theibweise entrahmter Milch erstellt werde, weil in ihr das Verhältniss des Fettgehaltes zum Eiweissgehalt nicht richtig sei. In natürlicher Milch wäre der Fettgehalt der Milch mindestens mit dem Eiweissgehalt gleich, meistens aber sogar 1/2—10/0 höher, in der Chamer und anderer condensirter Milch meistens aber 1/2—10/0 geringer.

Diese Beschuldigung habe ich für Cham bereits in öffentlichen Blättern als falsch bezeichnet und besonders darauf aufmerksam gemacht, dass die Ansicht vom höhern Fett- als Eiweissgehalt der Milch, zwar im Allgemeinen richtig, aber so lange nicht als Kriterium für condensirte Milch betrachtet werden könne, als noch keine exacten und gleichmässigen Methoden zur Bestimmung der Eiweissstoffe existiren, so dass der eine Chemiker in der gleichen Milch mehr, der andere weniger Eiweissstoffe erhält.

Ein schlagender Beleg hierfür sind die im letzten Jahr erschienenen Documents sur les falsifications des matières alimentaires et sur les travaux du laboratoire municipal de Paris, par le Professeur Girard, chef du laboratoire. Paris chez G. Masson 1882. In diesem Werk (welches überhaupt ganz wunderbare Behauptungen und Analysen enthält, über welche der Herr Professor selbst in französischen Blättern stark mitgenommen worden ist) finden wir auf Seite 256 4 Analysen von Chamer Milch, welche ergeben:

Fettgehalt.	Eiweissgehalt.			
10,42	9,49			
12,00	10,78			
10,57	8,40			
10,27	8,50			
10,97	8,00			
54,23 º/o	45,17 %			

also im Durchschnitt 2,26 % Fett sogar mehr als Eiweissgehalt und selbst 2% Fett mehr als die Chamer Milch wirklich enthält, und trotzdem erklärt der Herr Professor diese Milch als entièrement écrémé!

Was soll man nun zu solchen Analysen und Gutachten sagen?

Das wirkliche Verhältniss des Fettgehaltes zum Eiweissgehalt der Chamer Milch beträgt im ganzen Jahresdurchschnitt 9,5:9,9. Wenn der Fettgehalt ca. um ½ % niedriger ist, als der Eiweissgehalt, so rührt diess in Cham (und andern grossen Fabriken) nur daher, dass die zu condensirende Milch, vor dem Zuckersusatz, in zahlreichen kupfernen Kannen vorgewärmt wird, wobei von der fettigen Milch dann verhältnissmässig immer etwas mehr Fett als Eiweissstoffe an den Kesselwandungen hängen bleibt.

Wie man wegen einer solchen minimen Differenz eine condensirte Milch für theilweise oder gar ganz entrahmt bezeichnen kann, ist schwer fassbar!

Chemische Analyse der condensirten Milch.

Bei der Untersuchung der Marktmilch konnten wir uns auf die Bestimmung des specifischen Gewichtes, des Gehaltes an Fett und der Trockensubstanz beschränken, bei der condensirten Milch dagegen werden meistens alle einzelnen Bestandtheile gewichtsanalytisch bestimmt. Auch macht der grosse Gehalt an Rohrzucker, sowie die dicke Consistenz bei einigen Bestimmungen ein besonderes Verfahren nöthig.

1. Bestimmung des Wassergehaltes, der Trockensubstanz und des Fettgehaltes.

5 Gramm von der vorher in der Büchse gut umgerührten Milch werden in einem trocknen, tarirten eisernen Schälchen in 10 Gramm Wasser aufgelöst und mit 30 Gramm geglühtem Quarzsand oder dergl. im vollen Dampfbad zur Trockne gebracht, sowie es bei der Marktmilch Seite 21 beschrieben worden ist.

Zu beachten ist dabei, dass der Zucker mit Hartnäckigkeit Wasser zurückbehält und deshalb die Masse mit einem Pistill wiederholt zerrieben werden muss.

Ferner zieht der trockne Zucker auch wieder Wasserdämpse aus dem Wasserbad an. Man muss desshalb vor der Wägung diese Feuchtigkeit durch Rühren der warmen Masse erst wieder entsernen. Bei der Berechnung der Trockensubstanz sind natürlich obige 10 Gr. Wasser wieder in Abzug zu bringen. Die Bestimmung des Fettgehaltes aus der Trockensubstanz geschieht am besten im Soxhlet'schen Heber-Apparat wie Seite 16 angegeben ist.

Wegen des Zuckergehaltes ist jedoch die vollständige Entfettung hier viel schwieriger und bedarf mindestens 2 Stunden Zeit.

Da man sich bei diesem Apparat nicht wie bei andern Apparaten durch Verdunsten eines Tropfens von der gänzlichen Entfettung überzeugen kann, so gebietet die Vorsicht, eher zu lange als zu kurze Zeit zu destilliren. Ich ziehe es vor, die Operation nach dem Erkalten des Aethers zu wiederholen und die in der Patrone steinhart gewordene Masse vorerst zu verreiben. Es wird dann immer noch etwas Fett erhalten. (Glaspulver backt nicht so zusammen wie Sand oder Gyps).

Der Vernachlässigung dieser 2 maligen Entfettung schreibe ich es zu, dass bei Analysen der condensirten Milch oft weniger Fett gefunden wird als wirklich vorhanden ist.

5 Gramm condensirte Milch ergeben im Durchschnitt 0,495 Gramm × 20 = 9,9 % trocknes Fett.

2. Bestimmung des Wassergehaltes, der Trockensubstanz und der Asche nach Dr. Gerber.

2 Gramm condensirte Milch werden in einer trocknen, tarirten Platinschaale in wenig destillirtem Wasser gelöst, mit einigen Tropfen Essigsäure coagulirt, und weiter so verfahren wie Seite 22 angegeben ist. Das Mehrgewicht der Platinschaale entspricht der Trockensubstanz in 2 Gramm condensirter Milch. Durch Verbrennen und Glühen des Rückstandes resultirt der Aschengehalt, welcher in 2 Gramm condensirter Milch ca. $0.43 \times 50 = 2.15$ % betragen wird.

3. Bestimmung der Albuminate, des Milch- und Rohrzuckers (sowie des Fettes) nach Ritthausen.

Diese exacte und schnelle Methode basirt auf der Thatsache, dass die *Albuminate* und das Fett der Milch durch verdünnte Kupfervitriollösung in neutraler oder schwach saurer Flüssigkeit schon kalt vollständig gefällt werden und dass auf Zusatz von verdünnter Kalilauge das überschüssig zugesetzte Kupfersalz wieder entfernt wird.

5 Gramm vorher gut vermischter condensirter Milch werden in einem Becherglas mit 100 CC. destillirtem Wasser aufgelöst und unter Umrühren mit 3 CC. Kupfervitriollösung (6,35 reinen Kupfervitriol: 100 Wasser) oder mit soviel vermischt, dass das entstandene *Coagulum* anfängt, sich rasch abzusetzen.

Hierauf fügt man sofort ca. die Hälfte, also 1¹/₂ CC. verdünnte Aetskalilauge (5: 100 = 1,048 specif. Gewicht) oder soviel hinzu, dass die Flüssigkeit entweder neutral oder ganz schwach sauer reagirt. Ein Ueberschuss von Alkali würde Caseinkupfer lösen und das Filtrat trüb und bläulich machen, eine zu saure Flüssigkeit würde zuviel Kupfer aufgelöst enthalten.

Bei richtiger Menge des Alkalis setzt sich der Niederschlag rasch ab und die darüber befindliche Flüssigkeit ist klar und wasserhell.

Milch. . 47

Letztere wird durch ein scharf getrocknetes Filter abfiltrirt, der Niederschlag im Becherglas nochmals mit 100 CC. Wasser aufgerührt, auf das Filter gebracht und schliesslich das etwas fettige Becherglas mit etwas Wasser und einer Federfahne möglichst rein auf das Filter ausgespült.

Der Niederschlag auf dem Filter wird mit reinem Wasser noch soweit ausgewaschen, dass das Filtrat schliesslich 250 CC. beträgt. Es wird zur Bestimmung des Milchzuckers (siehe unten) vorläufig bei Seite gestellt.

Der Niederschlag auf dem Filter wird nun bei 40—500 Wärme soweit getrocknet, dass er sich, noch feucht, mit einem Federmesser vollständig vom Filter loslösen und auf einem Uhrglas ganz getrocknet mit dem Pistill zu Pulver verreiben lässt.

Nach Ritthausen und Gerber wird dieser getrocknete Niederschlag erst mit Aether vollständig entfettet, dann im Porzellantiegel gewogen und geglüht. Der Gewichtsverlust gibt schliesslich die Menge der Albuminate und die verdunstete ätherische Fettlösung die Menge Fett in 5 Gramm condensirter Milch an. Man mag aber dabei eine Entfettungsmethode anwenden, welche man will, so wird man dabei doch immer etwas Verlust am Niederschlag haben, der aber bei der Multiplication mit 20, zur Procentberechnung der Albuminate, sehr erhebliche Differenzen im Gehalt an solchen hervorruft.

Ich ziehe es deshalb vor, den ganz wasserfreien aber noch fetthaltigen Casein-Niederschlag im Tiegel zu wägen, zu glühen und schliesslich von der Menge des Glühverlustes, resp. der Albuminate, den bereits nach Methode I gefundenen Fettgehalt in Abzug zu bringen.

Z. B. 5 Gramm condensirte Milch ergaben an trocknem, aber fetthaltigem Kupfercaseinniederschlag 1,440 Gramm nach dem Glühen 0,305 "

> Gewichtsverlust 1,135 ,, $1,135 \times 20 = 22,7^{0}/0$ Albuminate incl. Fett, abzügl. 9,9 ,, Fett nach Methode 1 Rest $12,8^{0}/0$ Albuminate.

Zur Bestimmung des Milch- und Rohrzuckers bringt man in einer geeigneten Porzellanschale 10 CC. Fehling'sche Lösung mit dem 4fachen Volumen destillirten Wassers zum Kochen und setzt von dem früher bei Seite gestellten Filtrat des Kupfercaseïnniederschlags aus einer Bürette der ununterbrochen kochenden Kupferlösung nach und nach

soviel hinzu, bis die blaue Farbe verschwunden und die Flüssigkeit ganz farblos geworden ist.

Um diesen Punkt sicher zu erkennen, filtrirt man schliesslich nach Zusatz jeder neuen 1/2 CC. Zuckerlösung einige Tropfen der Mischung in ein Reagenzglas ab und setzt einige Tropfen Ferrocyankaliumlösung hinzu, die vorher mit etwas Essigsäure angesäuert worden war. So lange noch unzersetztes Kupfer vorhanden ist, entsteht eine rothe Färbung der Flüssigkeit von Ferrocyankupfer. Tritt keine solche mehr ein, so ist die Kupferlösung zersetzt und die Operation beendigt.

Statt der Filtration der einzelnen Proben wendet man auch häufig die sog. Tüpfelmethode an, d. h. man entnimmt aus der etwas schräg gestellten, vom Feuer entfernten Porzellanschale einen Tropfen der wasserhell gewordenen Flüssigkeit (ohne Niederschlag) vermittelst eines Glasstabes, bringt den Tropfen auf einen kleinen Porzellandeckel und fügt hier das Ferrocyankalium zu, welches bei überschüssiger Kupferlösung sofort eine rothe Färbung verursacht. — Diese Methode ist nicht so genau wie die Filtration, denn der rothe Niederschlag von entstandenem Kupferoxydul setzt sich nicht sofort vollständig ab, einige kleine Theilchen desselben schwimmen immer noch in der wasserhellen Flüssigkeit herum und bringen natürlich immer eine Rothfärbung durch Ferrocyankalium hervor, wenn sie mit auf dem Porzellandeckel gelangen.

Zu bemerken ist ferner noch, dass die Prüfung auf noch nicht zersetztes Kupfer sofort in der noch heissen Flüssigkeit vorgenommen werden muss, denn beim längern Stehen derselben oxydirt sich immer wieder etwas Oxydul und man wird dann stets wieder eine rothe Kupferreaction erhalten.

Um aber auch anderseits sicher zu sein, dass man nicht mehr Milchzuckerlösung genommen hat als zur Reduction der Fehling'schen Lösung nothwendig war, macht man einen Controllversuch, indem man in einen Reagenzglas zu etwas Filtrat aus der Porzellanschale 2—3 Tropfen Fehling'sche Lösung setzt und zum Kochen erhitzt. Bei Ueberschuss von Milchzucker treten sofort wieder gelblichrothe Wolken von Kupferoxydul auf; wenn nicht, so war gerade die nöthige Menge gebraucht worden. — Zweckmässig ist es, mehrere Titrationen hintereinander zu machen und das Mittel herauszunehmen.

Zur Zersetzung von 10 CC. Fehling'scher Lösung sind 67 Milligramm krystallisirter Milchzucker nöthig. Die verbrauchten CC. Milchzuckerlösung müssen also gerade diese Menge enthalten haben. Hieraus Milch. 49

lässt sich dann leicht der Gesammtgehalt der condensirten Milch an Milchzucker berechnen.

Angenommen wir hätten 21,5 CC. Zuckerlösung verbraucht, so enthalten diese die 67 Milligramm Milchzucker, folglich 250 CC. (= 5 Gramm condensirter Milch) 779 Milligramm \times 20 = 15,58% Milchzucker.

Da Rohrzucker bekanntlich die Fehling'sche Lösung nicht direct reducirt, so muss die noch übrig gebliebene Milchzuckerlösung mit 10-15 CC. reiner Salzsäure 3 Stunden lang im Wasserbad unter Ersatz des verdampsten Wassers gekocht werden, worauf die Inversion des Rohrzuckers in Traubenzucker (Glükose) stattgefunden hat.

Man macht nun die Lösung mit Soda neutral, bringt sie auf ein Volumen von 500 CC. und nimmt davon einen aliquoten Theil in die Bürette. Das weitere Verfahren mit Fehling'scher Lösung ist ganz wie beim Milchzucker, dagegen die Berechnung etwas umständlicher.

Da durch das Kochen mit Salzsäure auch der Milchzucker in Glükose umgesetzt worden ist, so erhalten wir jetzt den Gesammtzuckergehalt in dieser Form.

Angenommen, wir hätten jetzt 8 CC. Zuckerlösung zur Zersetzung der Kupferlösung gebraucht, so entsprechen diesen 50 Milligramm Traubenzucker, 500 CC. Lösung (= 5 Gramm condensirter Milch) folglich $31,26 \times 20 = 62,52$ % Traubenzucker. Ziehen wir nun von diesem die früher erhaltenen 15,58 Milchzucker ab, so bleiben 46,94 % Traubenzucker. Da aber 100 Theile Traubenzucker aus 95 Theilen Rohrzucker entstehen, so erhalten wir nach dem Ansatz:

```
100:95 = 46.94:x; x = 44.59^{0}/0 Rohrzucker und
                         15,580/o Milchzucker
```

als die wirkliche Menge in 100 Gewichtstheilen condensirter Milch.

Da übrigens alle andern Bestandtheile der condensirten Milch direct bestimmt worden sind, so kann man den Gehalt an Rohrzucker ziemlich sicher auch aus der Differenz berechnen; denn hat z. B. eine condensirte Milch eine Trockensubstanz von 80% ergeben und in dieser

```
Fett
             10,00 0/0
Albuminate 10,50 ,,
Milchzucker 15,58 "
Salze
              2,22 ,,
             38,30
```

so fehlen noch

41,70 % Rohrzucker,

um obige

80,00 0/0 Trockensubstanz zu com-

pletiren.

Dietzsch, Nahrungsmittel, 4. Auflage.

Auch durch Polarisation*) der Zuckerlösung kann man den Gehalt am gesammten Traubenzucker bestimmen, die Resultate fallen aber weder im *Mitscherlichen* Apparat, noch in dem von *Ventzke-Soleil* so genau aus als nach obiger Methode, auch bedürfen sie mehr Zeit.

Bestimmung des Aschengehaltes (event. der Phosphorsäure).

Der nach Gerbers Methode (Seite 47) erhaltene Trockenrückstand aus 20 Gramm condensirter Milch wird erst, wegen des Aufblähens, über einer kleinen Flamme, dann bei Rothgluth in einer Platinschale eingeäschert, die weisse Asche im Exsiccator erkalten gelassen und gewogen.

Dieselbe beträgt in condensirter Milch 2—2,40% und besteht aus ca. 28% of Phosphorsäure, welche an Kalk, Magnesia und Eisen gebunden, sowie aus 45—50% Chlornatrium und Chlorkalium, wobei letzteres bedeutend vorwaltet.

Zur Bestimmung der *Phosphorsäure* wird die gewogene Asche mit einigen Tropfen *Salzsäure* und 20 CC. Wasser aufgelöst, mit etwas *Ammoniak* oder *Natronlauge* übersättigt, um das Eisen zu fällen, filtrirt und *Essigsäure* bis zur stark sauern Reaction zugefügt.

Die gesammte kalte Lösung wird nun mit ¹/₁₀ normal Uranlösung (Reagentien) aus der Bürette titrirt, bis kein gelblichweisser Niederschlag mehr erfolgt. Jetzt bringt man die Flüssigkeit zum Aufkochen, fügt vorsichtig noch 1—2 Tropfen Uranlösung zu und lässt den Niederschlag in der etwas geneigten Porzellanschale sich absetzen.

Mit einem Glasstabe bringt man nun einen Tropfen der klar gewordenen Flüssigkeit, ohne Niederschlag, auf einen Porzellandeckel und betupft ihn mit einem Tropfen Ferrocyankaliumlösung.

Sobald die erste Braunfärbung eintritt und in der heissen Flüssigkeit nicht wieder verschwindet, ist die Reaction beendigt und alle *Phosphorsäure* gefällt. Jeder verbrauchte CC. ¹/₁₀ normal Uranlösung entspricht 0,5 Milligramm *Phosphorsäure* in der erhaltenen Menge Milch-Asche.

^{*)} Die Manipulation des Polaristrobrometers müssen wir hier als bekannt voraussetzen, auch enthält jeder derartige Apparat eine genaue Gebrauchsanweisung.

Conservirte oder condensirte Milch ohne Zucker.

Diese kommen neuerer Zeit aus verschiedenen Fabriken in zweierlei Form in den Handel, entweder flüssig in Literflaschen als conservirte Milch, oder bis zur Consistenz der condensirten Zuckermilch eingedampft und in Blechbüchsen oder 1/4 Literflaschen verpackt.

Die flüssige conservirte Milch ist nach Art des bekannten Appert'schen Verfahrens über 100°C. mit gespannten Dämpfen erhitzt worden, um alle in der Milch vorhandenen Gährungserreger zu tödten.

Die condensirte Milch ohne Zucker ist eine Combination des Appert'schen Verfahrens mit der gewöhnlichen Darstellung der condensirten Milch in Vacuum-Apparaten.

So wünschenswerth es auch wäre, eine condensirte Milch ohne Zuckerzusatz zu haben, so sind doch die bisherigen Methoden noch nicht dem Zweck entsprechend, denn die flüssigen verderben schon nach kurzer Zeit in den hermetisch verschlossenen Flaschen und die condensirten Sorten nehmen nach kurzer Zeit einen starken, käsigen Geschmack an, werden ganz griesig und nach Oeffnen der Flaschen bald sauer.

Auch schmecken sie sehr nach aufgekochter Milch und haben meistens eine stark gelbe Farbe.

Verschiedene Analysen solcher Milch aus verschiedenen Fabriken ergaben mir:

	flüssige.	condensirte.		
Wasser	75,0 0/0	53—58 ⁰ /0		
Fett	8,3 "	14-20 "		
Albuminate	6,7 ,,	14-20 "		
Milchzucker	8,5 ,,	12—16 "		
Salze	1.5	2-27		

Die Untersuchung derselben geschieht wie bei der gewöhnlichen Milch.

Das Verhältniss der Condensation ergibt sich aus dem Gehalt an Trockensubstanz. Hat die gewöhnliche Kuhmilch $12,5^{0}/_{0}$ Trockensubstanz, die condensirte aber $43,75^{0}/_{0}$, so ist das Verhältniss 12,5:43,75=100: x=x=3,5, d. h. 3,5 Theile Milch sind auf I Theil condensirt worden.

Der Rahm.

(Sahne, Nideln, Schmetten, Obers.)

Der beim ruhigen Stehenlassen der Milch während 24 Stunden sich bildende Rahm besteht hauptsächlich aus *Butterfett* und *Wasser*, vermischt mit mehr oder weniger der andern Milchbestandtheile.

Je nach der Art des Aufrahmens und der Form der Aufrahmungsgefässe, sowie der Temperatur und dem Fettgehalt der Milch fällt der Rahm quantitativ und qualitativ etwas verschieden aus.

In flachen Gefässen (Milchsatten) bei einer Temperatur von 2 bis 5° C. aufgestellt, bildet sich mehr Rahm als bei höherer Temperatur und in höheren Gefässen, dagegen vermehrt sich der Fettgehalt desselben um etwas bei einer Aufrahmungstemperatur von 20—30° C.

Im Durchschnitt werden 83% des ganzen Rahmgehaltes der Milch durch das Aufrahmen gewonnen, nur selten und unter besonders günstigen Umständen bis zu 90%.

Hiernach ist es begreiflich, dass der Rahm, noch weniger wie die Milch, ein gleichmässig zusammengesetztes Produkt ist. Der im Handel vorkommende Rahm ist aber noch mehr verschieden, je nach der Menge Milch, welche von den Händlern absichtlich damit vermischt wird. Es gibt selbst Gegenden, in welchen nur «ganze» Milch als Rahm verkauft, oder solche mit Eiweiss zu Schaum geschlagen als Rahm betrachtet wird.

Es kommt bei diesem Handel aber auch viel auf den Verkaufspreis an, der sehr differirt.

Rahm mit einem mittlern Fettgehalt von 35% und einem Wassergehalt von ca. 55% stellt sich 3 mal theurer als der Verkaufspreis der Milch.

Die chemische Untersuchung des Rahms erstreckt sich hauptsächlich auf die Bestimmung des Fett- und Wassergehaltes, da andere Verfälschungen, ausser Eiweiss, selten vorkommen.

Die Untersuchung wird ganz wie bei der Milch ausgeführt, nachdem der Rahm, je nach seiner Consistenz, mit der 3-5 fachen Menge Wasser recht gut vermischt worden ist.

Das specifische Gewicht des abgehobenen und des centrifugirten Rahms ist verschieden, weil im letztern viel Lust enthalten ist. Der abgehobene Rahm (ohne Milch) schwankt zwischen 0,995—1,014 specif. Gewicht; der centrifugirte Rahm, selbst nach 2 tägigem Stehen, um den Schaum absitzen zu lassen, zwischen 0,965—0,970 specif. Gewicht.

Verschiedene Analysen von Rahm, den ich selbst mit aller Vorsicht abgenommen hatte, ergaben im Durchschnitt gegenüber König's Durchschnittsangaben (in dessen bekanntem Buch):

Specif. Gew.	1,014.	König.	
Wasser	55,00 %	66,41 ⁰ /0	
Fett Albuminate Milchzucker Salze	39,00 ,, 2,20 ,, 3,20 ,, 0,60 ,,	25,72 ,, 5 % 3,70 ,, ocken- ostanz. 3,54 ,, 0,63 ,,	33,59 % Trocken- substanz.

Kein wirklicher Rahm sollte unter 30% Fett enthalten!

Das Trinkwasser.

Seitdem die neuere Hygieine der Beschaffenheit des Trinkwassers einen grossen Einfluss auf die menschliche Gesundheit zuschreibt und verschiedene *epidemische* Krankheiten, wie Cholera, Ruhr und Typhus, von einem unreinen Wasser herrühren sollen, wird es immer mehr Aufgabe der Chemie, die von der Wissenschaft gestellten Anforderungen an ein gutes, gesundes Trinkwasser qualitativ und quantitativ nachzuweisen.

Hier aber betritt der Chemiker ein ganz schwieriges Terrain, denn weder *Physiologie* noch *Medicin* sind bis jetzt darüber einig, welche Stoffe und welche Mengen derselben zur Verunreinigung, resp. zur Genussunfähigkeit eines Wassers, beitragen.

Während man auf der einen Seite zu beweisen sucht, dass die Gegenwart gewisser organischer Substanzen, namentlich menschlicher und thierischer Excremente ein Wasser zum Trinken untauglich mache, weil durch deren hohen Stickstoffgehalt sich leicht Zersetzungen derselben und Fäulnissprocesse bilden, wobei Ammoniak, Salpetersäure und salpetrige Säure als Oxydationsprodukte und in deren Gefolge Infusorien, Spaltpilze und dergl. auftreten, behaupten wieder andere Physiologen, dass diese fäulnisserregenden Stoffe und Oxydationsproducte lange noch nicht so gross seien, um gesundheitsschädliche Folgen zu erwecken und dass wir in vielen Nahrungsmitteln mehr derartige organische Substanzen und mehr Zersetzungsproducte derselben in unserm Körper aufnehmen als durch den Genuss von solchem Trinkwasser. — Thatsache ist es auch, dass oft solche Wasser mit grossem Gehalt an organischen Substanzen von ganzen Bevölkerungsschichten ohne allen Nachtheil Jahre lang getrunken werden, während oft bei viel reineren Wassern epidemische Krankheiten auftreten.

Unter diesen unsichern Verhältnissen hat man vor mehrern Jahren versucht, gewisse Grenzzahlen für die wichtigsten Bestandtheile eines normalen Wassers aufzustellen, doch hat man auch diese als unhaltbar bald wieder fallen lassen müssen, da man doch in erster Linie den lokalen Verhältnissen Rechnung tragen muss.

Die Anforderungen, welche an gutes Trinkwasser gestellt werden können, sind folgende:

- I. Es muss klar, farb- und geruchlos, sowie von erfrischendem Geschmack sein.
- 2. Es darf nur wenig feste Bestandtheile pr. Liter enthalten, und nicht zu hart sein.
- 3. Die organischen Bestandtheile, welche durch übermangansaures Kali oxydirt werden, dürfen nur eine geringe Menge betragen.
 Organisirte Wesen, d. h. mikroskopische Pflanzen und Thiere (Bakterien, Vibrionen, Amöben, Monaden, Spirillen etc.) dürfen gar nicht darin vorkommen.
- 4. Die alkalischen Erden (Kalk und Magnesia) sollen in Summa 0,18-0,20 Gramm per Liter nicht überschreiten, namentlich sollen die Magnesiasalze nicht vorwalten.
- 5. Grössere Mengen von Nitraten, Sulfaten und Chloriden sollen nicht vorhanden sein.
- 6. Salpetrige Säure und Ammoniak dürfen gar nicht, oder nur in schwachen Spuren vorkommen.
- 7. Die chemischen Bestandtheile, sowie die Temperatur des Wassers sollen in den verschiedenen Jahreszeiten nur innerhalb enger Grenzen schwanken. Verunreinigende Zuflüsse jeder Art müssen fern gehalten werden.
- Ad I. Trübes Wasser enthält entweder mechanisch beigemengte, suspendirte Stoffe, wie Lehm, Thon, Schlamm, welche sich in der Ruhe wieder absetzen, wodurch das Wasser wieder klar wird, oder es enthält eine grössere Menge gelöster, organischer Stoffe, die es auch bei längerer Ruhe trüb erhalten.

Es kann aber auch ein ursprünglich klares Wasser sich erst nach einigen Tagen trüben, indem sich vorhandene Mikroorganismen ausscheiden und bei einer wärmeren Temperatur zur Keimung gelangen, oder indem ein Theil der Kohlensäure entweicht und die doppelkohlensauren Salze (namentlich auch Eisenoxydul) sich als einfach kohlensaure Salze abscheiden.

Gelbgefärbtes Wasser kann aus Moorboden stammen oder Eisenoxydulsalze in Lösung enthalten. Letztere bilden im Wasser, beim

in

Stehen an der Luft bald rostbraune Flocken von Eisenoxydhydrat, welche sich allmälig zu Boden senken, während sich auf der Oberfläche des Wassers ein opalisirendes Häutchen bildet.

Uebelriechendes oder -schmeckendes Wasser enthält entweder faulende Pflanzen- oder Thierstoffe, oder auch Gase, wie Schwefelwasserstoff, welches aus benachbarten Cloaken abstammen kann, oder Leuchtgas aus Gasleitungen, oder Phosphorwasserstoffgas aus Moorboden.

Bitter schmeckendes Wasser enthält Bittersalz oder Glaubersalz; salzig schmeckendes, Kochsalz (Chlornatrium) oder Chlorcalcium, tintenartig oder adstringirend schmeckendes enthält Eisen.

Hat es einen weichen, faden Geschmack, wie Fluss- oder Seewasser, so fehlen die alkalischen Erden darin, sowie freie Kohlensäure und Luft, welch' letztere beiden dem Quellwasser den erfrischenden Geschmack verleihen.

Ad 2. Die festen Bestandtheile, d. h. diejenigen Stoffe, welche, im Wasser gelöst, beim Verdampfen desselben zurückbleiben und in den Kochgefässen den sogenannten Kesselstein bilden, stammen aus dem Erdreich ab, welches das Wasser durchsickert hat. Je mehr lösliche Bestandtheile der Boden enthält, um so reichlicher sind sie auch im Wasser vorhanden, und um so härter ist dasselbe, während Flussund Regenwasser wenig oder gar keine festen Körper enthalten und daher weiche Wasser genannt werden.

In den meisten Brunnenwassern bestehen diese Stoffe der Hauptsache nach nur aus Kalk und Magnesia, in Verbindung mit Kohlensäure, Schwefelsäure oder Chlor, sowie-aus geringen Mengen von Kali oder Natron und Spuren von Eisen, Kieselsäure und organischen Substanzen. Der Gesammtgehalt in normalen Wassern schwankt zwischen 0,2—0,5 Gramm pr. Liter.

Nach vielen Untersuchungen von Prof. Reichhardt in Jena (Grundlagen zur Beurtheilung des Trinkwassers, Halle 1880, Seite 33) beträgt die Quantität der festen Bestandtheile in den verschiedenen Gebirgsformationen:

im	Granit	24—27	Milligramm	pr.	Liter,
,,	Buntsandstein	100—300	,,	,,	,,
,,	Muschelkalk	325—342	,,	,,	,,
,,	Dolomit (Mittelzahlen)	418	,,	,,	,,
,,	Basalt	150	,,	,, .	,,
,,	Thonschiefer	60-180	,,	,,	,,
dei	Gypsquellen b. Rudolstadt	2,365	Gramm	,,	,,

Letztere sind wegen ihres grossen Gehaltes an Gyps und Bittersalz nicht mehr zu den gesunden Trinkwassern zu rechnen.

Diese Zahlen beziehen sich allerdings nur auf reine Gebirgswasser, welche alsdann in ihrem weitern Lauf durch die verschiedenartige Bodenbeschaffenheit oder Zuflüsse anderer Wasser so verändert werden können, dass obige Zahlen nicht mehr als massgebend zu betrachten sind. Immerhin geben sie einen Fingerzeig beim Vergleich verschiedener Wasser der gleichen Gegend.

Ad. 3. Organische Bestandtheile fehlen nie im Wasser, sollen aber nur in geringer Menge darin sein und werden im normalen Wasser 50 Milligramm pr. Liter nicht übersteigen.

Ueber die Hypothesen, welche diesen Stoffen zu Grunde gelegt werden, haben wir uns am Anfang des Kapitels schon ausgesprochen, bei der chemischen Untersuchung eines Wassers auf die Menge dieser Stoffe kommt aber für den Chemiker noch eine Schwierigkeit hinzu. Sie liegt darin, dass er wohl einzelne Fäulnissproducte derselben nachweisen und auch quantitativ bestimmen kann, nicht aber die organischen Substanzen als solche, da diese vielfachen Veränderungen und Zersetzungen unterliegen.

Wir müssen uns deshalb darauf beschränken, unter dem Collectivnamen «organische Substanzen», alle diejenigen im Wasser gelösten Stoffe zu bezeichnen, welche die Eigenschaft besitzen, einem dazu gebrachten sauerstoffreichen Körper, wie z. B. dem übermangansauren Kali einen Theil des Sauerstoffs zu entziehen und zu ihrer eigenen Oxydation zu benutzen.

Ueber die Gegenwart organisirter Wesen kann nur ein gutes Mikroskop Auskunft geben, doch darf nicht übersehen werden, dass selbst in reinem Wasser solche Wesen entstehen, wenn dasselbe einige Tage, selbst in verschlossenen Flaschen, gestanden hat. Die mikroskopische Untersuchung des Wassers muss der chemischen vorausgehen, da sie allein oft schon ein genügendes Urtheil über die Genussfähigkeit eines Wassers fällen kann, denn wenn sich schon im frischen Wasser Infusorien zeigen, so ist es als unreines Wasser zu betrachten, mögen die übrigen Bestandtheile sein, welche sie wollen.

Ad 4. Die alkalischen Erden überschreiten in kalk- oder dolomitreicher Gegend häufig den Gesammtgehalt von 0,18 Gramm Kalkerde, oder 0,32 kohlensaurem Kalk, ohne dass das Wasser deshalb schon als ungesund zu bezeichnen wäre. In den meisten Fällen wird solches Wasser sogar einem weichern vorgezogen, weil es vollmundiger schmeckt. Ad 5. Salpetersäure und deren Salze finden sich nur dann im Brunnenwasser, wenn faulende, stickstoffhaltige, organische Substanzen damit in Berührung gekommen und bereits vollständig oxydirt sind.

Die abführende Wirkung mancher Brunnenwasser soll (bei Abwesenheit von Glaubersalz und Bittersalz) von salpetersaurer Magnesia oder -Kali herrühren; auch will man beobachtet haben, dass solches Wasser bei Choleraepidemien eine grössere Sterblichkeit veranlasst habe.

Wenn nicht auch salpetrige Säure neben Salpetersäure vorkommt, so haben Spuren der letztern nichts zu bedeuten. Viele Brunnen enthalten solche, ohne dass das Wasser als ungesund erkannt worden wäre.

Grössere Mengen von Schwefelsäure deuten auf einen bedeutendern Gehalt an Gyps, Glaubersalz oder Bittersalz. Reinere Wasser enthalten selten mehr als 50—100 Milligramm pr. Liter.

Grösserer *Chlorgehalt* kann entweder aus Cloaken (Urin) oder vom Abwasser von Fabriken oder von den Spülwassern der Küchen (Kochsalz) oder aus sehr tiefen (artesischen) Brunnen abstammen.

Bis zur Höhe des Grundwassers enthält der Erdboden kein Kochsalz (ausgenommen in der Nähe des Meeres und von Salinen) und das Grundwasser selbst enthält selten mehr als 25—30 Milligramm pr. Liter. Ein auffallend grösserer Gehalt daran lässt desshalb auf eine starke Verunreinigung des Wassers durch inficirende Abfall-Stoffe schliessen.

Ad 6. Salpetrige Säure und Ammoniak gelangen nur als Fäulnissproducte stickstoffhaltiger Substanzen aus Aborten, Viehställen und dergl. ins Wasser.

Obgleich die salpetrige Säure immer nur in Spuren und Ammoniak auch nur bis zu 1 Milligramm pr. Liter vorkommt, so werden doch beide deshalb für besonders gesundheitsschädlich gehalten, weil deren Gegenwart beweist, dass entweder der Verwesungsprozess stickstoffhaltiger organischer Stoffe noch nicht beendet oder immer neue Zuflüsse solcher Abfallstoffe stattfinden.

Auch Regenwasser enthält immer Spuren von Ammoniak und bei Gewittern auch salpetrige Säure, was bei Untersuchungen von Brunnenwassern nach solcher Witterung wohl zu beachten ist.

Ad 7. Es ist einleuchtend, dass ein Wasser, welches in seinen Bestandtheilen qualitativ und quantitativ häufigen Schwankungen ausgesetzt ist, aussern Einflüssen und Infiltrationen unterliegen muss (Regen,

Schnee, Cloaken, Schüttsteine, Wasserleitungen, Schlachthäuser, Gottesäcker, Gerbereien, Abgänge aus Fabriken und dergleichen) und daher sehr verunreinigt wird.

In Bezug auf die Verunreinigung der Brunnen durch benachbarte Friedhöfe, Abtritte und dergl. ist jedoch zu bemerken, dass nur dann eine Infection zu befürchten ist, wenn der Brunnen innerhalb der Grundwasserrichtung des Friedhofes, nicht aber wenn er höher oder seitlicher gelegen ist.

Aber auch die gewöhnlichen Bestandtheile eines Wassers können durch plötzliche Schwankungen Störungen der Gesundheit hervorrufen. So kann z. B. bei einem der Granitformation entspringenden, sehr reinen Wasser von 0,024 Gramm festen Stoffen plötzlich ein grösserer Gehalt an Kalk, der noch nicht einmal die Grenzzahlen erreicht, üble Folgen bei denen erwecken, die an das reinere Wasser gewöhnt sind.

Die Temperatur zeigt uns, ob das Wasser aus höhern oder tiefern Schichten des Erdreichs kommt; je näher es der Oberfläche liegt, um so mehr wird es sich auch der äussern Temperatur nähern und im Sommer um so wärmer, im Winter um so kälter sein, folglich aber auch fremden Infiltrationen viel mehr ausgesetzt sein. Tiefer liegende Quellen haben meistens die mittlere Jahrestemperatur des Bodens, da die Sonnenwärme nur 15—20 Fuss tief in denselben einwirkt.

Mit dem Thermometer allein war es mir bei verschiedenen Pumpbrunnenuntersuchungen schon möglich, Infiltrationen von Seewasser nachzuweisen, weil dadurch die Temperatur des Grundwassers mehrere Grade mehr betrug als in benachbarten reinen Brunnen.

An der Hand dieser Grundlagen wird es dem Chemiker möglich, sich ein Bild über die Güte und Brauchbarkeit eines Trinkwassers zu machen. Immerhin genügt eine einzelne Untersuchung in vielen Fällen hierzu noch nicht, sondern sie muss bei trocknem und bei nassem Wetter wiederholt werden, um den Einfluss der Witterung auf das Wasser kennen zu lernen, ferner müssen die lokalen Verhältnisse und die Bodenbeschaffenheit berücksichtigt, und womöglich auch die Quellen der Umgebung einer vergleichenden Untersuchung unterworfen werden.

Stellt es sich dabei heraus, dass es in seiner Zusammensetzung von den gewöhnlichen Wassern der Umgebung nicht abweicht, enthält es nur zwischen 0,2—0,5 Trockenrückstand pr. Liter, wenig organische Substanzen und keine Fäulnissprodukte wie *Ammoniak* und *salpetrige Säure*, so kann man das Wasser als *normal* betrachten, ohne eine weitere detaillirte Analyse zu machen.

Aber auch dann, wenn das Wasser grössere Mengen einzelner Bestandtheile enthält als benachbarte Brunnen, wäre es noch nicht gerechtfertigt, dasselbe als ungeniessbar oder gar als gesundheitsschädlich zu bezeichnen, dagegen kann es als «abnorm» betrachtet werden. Der Chemiker muss sich dann darauf beschränken, den Nachweis zu liefern, inwiefern das Wasser von andern benachbarten Brunnen abweicht, das Gutachten über die Gesundheitsschädlichkeit desselben aber möge er dem Arzt überlassen.

Als unrein und gesundheitsschädlich kann nur ein Wasser gelten, welches

- I. über ¹/₁₀ Milligramm Ammoniak und Spuren von salpetriger Säure enthält,
- 2. welches neben viel organischen Substanzen auch einen grössern *Chlorgehalt* besitzt, der beweisst, dass inficirende Abfall-Stoffe mit zugegen sind,
- 3. welches unterm Mikroskop sofort oder auch nach 2—3tägigem Stehen *Infusorien* erkennen lässt.

Untersuchung des Trinkwassers.

a) Füllung.

Es ist stets von grossem Vortheil, wenn man das Wasser an Ort und Stelle selbst entnehmen und dabei alle die Fragen erledigen kann, welche bei der Begutachtung berücksichtigt werden müssen.

Diese Fragen betreffen:

- 1. Die Bezeichnung des Wassers (Quelle, laufender Brunnen, Pumpbrunnen, Bach, Fluss).
- 2. Ursprung der Quelle und Lage des Brunnens (Erdformation Tiefe und Umgebung).
- Beschaffenheit der Fassung, in Bezug auf allenfallsige schädliche Zuflüsse aus der Nachbarschaft, oder faulende Brunnenröhren und dergl.

- 4. Aeusseres Ansehen des Wassers, Farbe und Geruch an der Quelle oder im Brunnen selbst. (Klar, trüb, faulig, viel suspendirte Stoffe, lebende und todte Thiere oder Pflanzen, Ablagerungen.)
- Temperaturbestimmung des Wassers, womöglich auch einiger benachbarten Brunnen, mit einem in 1/10 Grade getheilten Thermometer von Celsius.
- 6. Allenfallsiger Einfluss des Wetters auf den Brunnen (ob trüb nach Regen, ob der Wasserstand im Sommer und Winter gleich hoch ist, etc.).

Kann man nicht selbst an Ort und Stelle gehen, so muss eine zuverlässige Person mit der Füllung beauftragt werden, die im Stande ist, obige Fragen zu beantworten.

Zur chemischen Untersuchung genügen in der Regel zwei Liter Wasser.

Zu beachten ist bei der Füllung, dass nur neue, saubere, geruchlose Flaschen verwendet werden, welche vorher noch mehrmals gut, zuletzt mit dem zu untersuchenden Wasser selbst zu spülen sind. Auch die Korke müssen neue, gute, nicht wurmstichige sein.

Bei Pumpbrunnen ist auch das in der Röhre stehende Wasser erst einige Minuten lang auszupumpen und nur das reinere Grundwasser in die Flaschen zu füllen. — Handelt es sich dagegen um allenfallsige Beeinflussung der Röhrenleitung selbst (faulendes Holz, Blei, Eisen u. drgl.), so nimmt man das Wasser erst dann, wenn es einige Zeit lang in den Röhren gestanden hat.

Schliesslich sind die Flaschen mit dem betreffenden Amts- oder Privatsiegel zu versiegeln und mit einer Etiquette zu versehen, welche die Bezeichnung des Inhaltes und der Herkunft des Wassers angibt.

b) Mikroskopische Untersuchung.

Die mikroskopische Untersuchung des Wassers muss mit aller Sorgfalt und Sachkenntniss ausgeführt werden, wenn sie zu richtigen Resultaten führen soll.

Vor allem ist ein gutes Mikroskop mit 500-700 facher Vergrösserung (*Immersion-System*) dazu nöthig; ferner muss der Untersuchende sich erst durch Abbildungen oder durch mikroskopische Präparate Kenntniss von den verschiedenen Formen und Gestalten der Mikro-

organismen zu verschaffen suchen. Letztere sind zu beziehen aus der Verlagshandlung von *Theodor Fischer* (Kassel und Berlin), erstere finden sich in den Werken *C. Flügge* (Lehrbuch der hygiein. Untersuchungsmethoden, Leipzig bei Veit & Cie. 1881), *E. Reichardt* (Grundlagen zur Beurtheilung des Trinkwassers, Jena 1880) oder *Eyferth* «die einfachsten Lebensformen» u. s. w., Braunschweig 1878).

Die Untersuchung muss nicht nur mit frisch geschöpftem Wasser, sondern auch mit dem mehrere Tage gestandenen Wasser ausgeführt werden, um die Veränderungen zu beobachten, welche inzwischen stattgefunden haben.

Um grössere Körper zu erkennen, bringt man zunächst einen Tropfen Wasser vermittelst eines Glasstabes auf einen hohlgeschliffenen Objectträger und untersucht bei 4—500 facher Vergrösserung, für kleinere, vereinzelt auftretende Organismen bedarf es einer 700 fachen Vergrösserung, auch ist es zweckmässig, den Wassertropfen erst durch eine Spur von *Methylenblaulösung* zu färben, um die Organismen besser hervortreten zu lassen.

Es gelingt nicht immer, in einem einzigen Tropfen Wasser diese kleinsten Lebensformen zu entdecken, weshalb man dann gut thut, einen Theil des Wassers durch Glaswolle zu filtriren und vom Rest auf der Glaswolle einen Tropfen Flüssigkeit zu verwenden (Klebs) oder dass man nach Dr. Skalweit einen Glasring (abgesprengtes Stückchen von einer Glasröhre) auf den Objectträger des Mikroskops mit etwas Wachs, Paraffin u. s. w. festklebt, in den Ring etwas Wasser schüttet und dieses im Exsiccator bis auf einige Tropfen eintrocknet. Man hebt dann den Glasring und das Wachs ab und erhält so das Wasser in 100 facher Concentration zur Beobachtung.

Anderseits füllt man eine weisse, enghalsige Flasche mit dem frischen Wasser, verschliesst sie mit einem Baumwollenpausch, um den Luftzutritt ohne Staubtheilchen zu ermöglichen, und lässt die Flasche bei Zimmertemperatur 4—6 Tage lang stehen. Man beobachtet, ob sich auf der Oberfläche des Wassers ein Häutchen, oder ein Absatz in der Flasche gebildet hat, bringt das Eine oder Andere mit der Pincette oder dem Glasstab vorsichtig auf den Objectträger und beobachtet bei 3—400 maliger Vergrösserung eine Anzahl Präparate so lange, bis man den allgemeinen Charakter derselben genau erkannt hat. Erst dann bestimmt man die einzelnen Organismen näher.

Um die Unsicherheit über die Bedeutung derselben in hygieinischer Beziehung aufzuheben, hat Prof. Hirt in Breslau (Zeitschr. f. Biologie 1879, Heft 1, Band 15) die Trinkwasser in 3 Klassen eingetheilt:

1. Reines, durchaus geniessbares Wasser.

In solchem sind weder im frischen Zustande, noch nach 3- bis 5 tägigem Stehen irgend welche Organismen nachzuweisen; auch da, wo sich im Gefäss allmälig ein ganz schwacher Absatz (Niederschlag) bildet, der aus Diatomeenschalen der vereinzelten Algen besteht, ist Reinheit des Wassers anzunehmen. Finden sich Algen und Diatomeen etwas zahlreicher, so dass sie für einzelne Infusorien hinreichende Nahrung gewähren, so kann das Wasser zwar immer noch als geniessbar gelten, kann jedoch auf die Bezeichnung «rein» keinen Anspruch mehr machen.

2. Verdächtiges Wasser.

Hier bieten die Saprophyten (Wasserpilze, Spharodelus natans, Septothrix), die unter dem Namen Anthophysen Muellerie bekannte Monade, grössere Infusorien, auch wohl zufällige Beimengungen (Haartheile, Wolltheile, Stückchen von Coniferenholz u. drgl.) den für die Beurtheilung maassgebenden Befund.

3. Faulendes, durchaus ungeniessbares Wasser.

In solchem finden sich ausnahmslos Massen von Bakterien (auch in Zoogloea-Form), daneben Saprophyten und Infusorien. Die organischen Beimengungen, namentlich die Bakterien, bedingen oft, wie bereits oben erwähnt, eine mehr oder minder stark auftretende Trübung (Bakterien-Trübung) der Flüssigkeit. Eine dieser Trübung ähnliche, jedoch oft mikroskopisch von ihr unterscheidbare, kann aber auch, beiläufig bemerkt, durch anorganische Beimengungen (z. B. Eisenoxydul) veranlasst werden, und es wäre zum mindesten voreilig, ein trübes Wasser ohne Weiteres, d. h. ohne mikroskopische Untersuchung, für faulendes erklären zu wollen.

Vereinzelte Bakterien finden sich fast immer im Wasser, aber Bakterienschwärme kommen nur in faulendem vor. — Grüne Algen und Diatomeen finden sich in jedem, der Luft ausgesetztem Wasser, gänzliches Fehlen derselben deutet auf Fäulnissprocesse im Wasser, da sie darin nicht existiren können.

Die Geisselinfusorien (Flagelaten) dagegen sind als Fäulnissinfusorien zu betrachten.

c) Prüfung auf Farbe, Geruch und Geschmack.

Gutes Trinkwasser soll ganz farblos und klar sein. Um diess richtig beurtheilen zu können, muss man das zu untersuchende Wasser am besten mit destillirtem Wasser insofern vergleichen, als man gleiche Mengen beider Wasser in gleich hohe und gleich weite Reagenzcylinder füllt, diese auf eine Unterlage von weissem Papier oder Porzellan stellt und von oben hinab sieht.

Grünliche Färbung von suspendirten Stoffen lässt auf Algen schliessen, weisslich graue auf Schimmelpilze oder Schyzophiten, gelbliche auf Eisen oder Huminsubstanzen, die entweder aus dem Boden oder aus den Abwassern von Fabriken, Gerbereien und dergl. hineingelangt sein können.

Zur Prüfung des Geruchs füllt man eine Flasche etwa zur Hälfte mit dem Wasser, schüttelt kräftig um und riecht dann in die Flasche, oder man erwärmt das Wasser bis auf 40° C., wobei manche Riechstoffe deutlicher hervortreten, namentlich wenn man dem Wasser vorher etwas Kalilauge zugesetzt hat.

Am leichtesten zu erkennen ist dabei Schwefelwasserstoff, der aber auch andere faule Gerüche verdecken kann. Man setzt dann etwas Kupfervitriollösung zu, wodurch der Geruch gebunden und zugleich der chemische Nachweis des Schwefelwasserstoffs durch eine bräunliche Trübung von Schwefelkupfer geleistet wird.

Leuchtgas, welches aus undichten Gasleitungsröhren in das Wasser gelangt sein könnte, lässt sich nach Prof. Himly in Kiel dadurch nachweisen, dass man eine grössere Menge Wasser mit Chlorwasser mischt, die Mischung dem Sonnenlicht aussetzt und das überschüssige Chlor durch Schütteln mit rothem Quecksilberoxyd entfernt. Hierbei macht sich alsdann ein starker Geruch nach Elaylchlorür bemerklich, welcher die Anwesenheit von Leuchtgas beweist.

Einfacher noch kann man das Leuchtgas, oder überhaupt das Abwasser von Gasfabriken durch Zusatz von Schwefelcyankalium nachweisen, welches mit den darin nie fehlenden Eisenoxydsalzen eine blutrothe Färbung gibt, die auf Zusatz von essigsaurem Natron wieder verschwindet.

Der Geschmack des Wassers hängt hauptsächlich von der Temperatur und der Menge Kohlensäure ab. Bei vergleichenden Prüfungen verschiedener Wasser ist daher auch eine gleiche Temperatur von ca. 18-20 einzuhalten.

Ein an Kohlensäure armes Wasser schmeckt stets fade, während ein mittlerer Gehalt von Kalksalzen dasselbe vollmundig macht. Ein bitterlicher Geschmack wurde auf grössere Mengen von Magnesiasalzen deuten.

d) Chemische Untersuchung des Wassers.

I) Qualitative Analyse.

1. Als Vorversuch empfiehlt sich folgendes, von Hager angegebenes Verfahren:

Ein gewöhnliches Trinkglas wird mit Wasser gefüllt und dieses mit einem Esslöffel klarer Tanninlösung (Reagenz) versetzt.

Entsteht in Zeit von 5 Stunden keine Trübung, so ist das Wasser gut, trübt es sich aber schon innert 5 Minuten oder auch erst innert einer Stunde, so ist es als Trinkwasser gesundheitsschädlich, weil es fäulnisserregende Stoffe enthält; eine Trübung innerhalb der zweiten Stunde macht es wenigstens als Trinkwasser nicht empfehlenswerth.

2. Prüfung auf mineralische Bestandtheile und organische Substanzen.

Ein halbes Liter filtrirtes Wasser wird in einer trockenen, vorher gewogenen Platin- oder Porzellanschaale erst auf freiem Feuer, dann auf dem Wasserbad allmälig verdampft und der Rückstand im Trockenschrank bei 120° Cels. so lange getrocknet, bis keine merkliche Gewichtsabnahme mehr eintritt. Ein Austrocknen bei höhern Wärmegraden ist zu vermeiden, da leicht Zersetzungen und Veränderungen von salpetersauren Salzen oder von Chlormagnesium eintreten können; beim Austrocknen bei 100° wird das Crystallisationswasser nicht vollständig beseitigt. Es wäre daher sehr zu wünschen, dass die Chemiker obige Temperatur von 120° C. bei der Bestimmung des Trockenrückstandes des Wassers allgemein adoptiren würden, da hierdurch vielfache Differenzen vermieden würden.

Der Trockenrückstand in der Schaale wird sofort gewogen. Er wird in einem normalen Wasser zwischen 0,20—0,50 Gramm pr. Liter betragen. Das Aussehen desselben gibt uns beim weitern Erhitzen zugleich Andeutungen über den grössern oder geringern Gehalt an organischen Substanzen. Bleibt der Trockenrückstand dann weiss oder gelblichweiss,

Digitized by Google

so sind keine oder nicht beachtenswerthe Mengen derselben vorhanden und eine specielle Prüfung darauf nach Seite 69 ist unnöthig; wird derselbe aber grau oder gar schwarz und entwickelt sich dabei noch ein Geruch von verbranntem Horn, so sind stickstoffhaltige Substanzen darin und das Wasser ist unter allen Umständen als Trinkwasser zu verwerfen.

Man hat bisher den gewogenen Rückstand des Wassers dazu benutzt, durch Glühen desselben auch die organischen Substanzen zu zerstören und durch den Gewichtsverlust des geglühten Rückstandes die Menge derselben zu bestimmen. Diese Methode ist aber ungenau, weil in grösserer Hitze auch Umsetzungen der einzelnen Salze, oder Entweichen von Kohlensäure, Ammoniak und Hydratwasser oder Chloralkalien eintreten können.

Beträgt der Trockenrückstand des Wassers nicht mehr wie 0,50 Gramm pr. Liter, so ist eine detaillirte Bestimmung der einzelnen Bestandtheile nicht nöthig, andernfalls übergiesst man den Rückstand mit etwas destillirtem Wasser, setzt einige Tropfen reiner Salpetersäure zu, wobei sich derselbe unter schwacher Entwickelung von Kohlensäure auflöst, und filtrirt.

Die klare Lösung wird in einige Reagenzgläschen vertheilt und geprüft:

a) Auf Schwefelsäure: Zusatz von einigen Tropfen Chlorbaryumlösung. Keine Trübung: Beweis von Abwesenheit der Schwefelsäure, also auch von Gyps, Glaubersalz und Bittersalz.

Schwache Trübung: Unschädliche Menge von Schwefelsäure.

Starke Trübung und baldiger Niederschlag: Zu viel Schwefelsäure.

- b) Auf Chlor: Zusatz von einigen Tropfen salpetersaurer Silberlösung. Keine Trübung: Beweis von Abwesenheit sämmtlicher Chlorverbindungen. (Ein Opalisiren wird fast immer eintreten.)
 - Starke Trübung und Niederschlag: Zu viel Chlor.
- c) Auf Kalk: Zusatz von 1/4 Volumen Salmiaklösung, dann einigen Tropfen Ammoniak und oxalsaurem Ammon im Ueberschuss.
 - Trübung, später Niederschlag: Kalk.
- d) Auf Magnesia: Die von allem Kalk abfiltrirte, nicht mehr auf oxals. Ammon reagirende Flüssigkeit wird mit einigen Tropfen Ammoniak und phosphorsaurem Natron im Ueberschuss versetzt.

Der oft erst nach mehreren Stunden entstehende krystallinische Niederschlag beweist Magnesia.

- e) Auf Eisen: Zusatz von Ferrocyankalium-Lösung: Grünlichblaue oder blaue Färbung: Spuren von Eisen, welche häufig vorkommen.
- f) Auf andere Metalle, namentlich Blei, Kupser und Zink, welche durch die Röhrenleitungen oder durch die Abwasser von Fabriken und dergl. in das Trinkwasser gelangt sein möchten, kann man in dem unbedeutenden Rückstand von ½ Liter Wasser nicht prüfen. Hierzu muss man mindestens 2—3 Liter Wasser verdampfen, den Rückstand mit verdünnter Salpetersäure oder Salzsäure auflösen, die Lösung in mehrere Reagenzgläschen vertheilen und wie folgt prüfen:

Zusatz von Schwefelwasserstoffwasser: Keine Veränderung der Farbe: Abwesenheit obiger Metalle.

Braune oder schwärsliche Färbung und Niederschlag: Kupfer oder Blei.

Zusatz von Ferrocyankalium: rothbrauner Niederschlag: Kupfer, weisser Niederschlag: Blei. Zusatz von verdünnter Schwefelsäure: weisser Niederschlag: Blei.

Die vom allenfallsigen, durch Schwefelwasserstoff erzeugten Niederschlag abfiltrirte Flüssigkeit, oder auch die gleiche, wenn kein Niederschlag entstanden ist, wird mit einem Ueberschuss von Schwefelammonium versetzt: Schwarzer Niederschlag: Eisen, weisser Niederschlag: Zink.

Da aber das selten fehlende Eisen auch den weissen Niederschlag von Zink verdeckt, so muss der gesammelte und gut ausgewaschene Niederschlag mit überschüssiger Kalilauge behandelt werden, welche nur das Zink wieder auflöst. Zusatz von Schwefelwasserstoff zum Filtrat: weisser Niederschlag: Zink, oder Kochen des Filtrates mit Soda: weisser Niederschlag: kohlensaures Zinkoxyd.

3. Prüfung auf Ammoniak.

Ein Reagenzgläschen wird zur Hälfte mit dem Trinkwasser gefüllt und 5—10 Tropfen von Nessler's Reagenz (Reagentien) zugesetzt. Eine eintretende starke gelbe Färbung des Wassers deutet auf zu grossen Gehalt an Ammoniak, siegelrothe Färbung auf sehr gesundheitsschädliches Wasser.

Nach Zusatz des Reagenz scheiden sich fast immer die Kalksalze als weisslich-graue Flocken ab, die sich an der Oberfläche des Wassers sammeln und bei Gegenwart der geringsten Spuren von Ammoniak eine gelblich-weisse bis citronengelbe Schicht bilden. Solche Spuren von Ammoniak sind nicht zu berücksichtigen.

4. Prüfung auf Salpetersäure.

Mittelst eines Glasstabes bringt man einen einzigen Tropfen Wasser auf den Deckel eines Porzellantiegels, mischt mit demselben Glasstab 2-3 Tropfen Brucinlösung (Reagentien) darunter und tröpfelt 1-2, 3-5, 6-10 Tropfen ganz reine, von salpetriger Säure freie, concentrirte Schwefelsäure hinzu.

Tritt schon bei den ersten Tropfen eine starke Rosafärbung ein, so enthält das Wasser viel mehr Salpetersäure als es haben darf (mindestens 0,05 Milligramm pr. Liter), bei 3—5 Tropfen beträgt der Gehalt noch 0,03 Milligramm pr. Liter, und bei noch grösserm Zusatz ist weniger oder gar keine Salpetersäure vorhanden. In reinem Wasser tritt keine Färbung ein.

Selbst ¹/₅₀₀ Milligramm ist noch nachweisbar, namentlich wenn man einige Tropfen Wasser durch Verdampfen erst concentrirt.

(Gibt die reine concentrirte Schwefelsäure schon an und für sich mit Brucin eine rothe Färbung, so enthält sie salpetrige Säure, man muss sie dann vorher mit einem Stückchen Schwefel in einem Reagenzglas bis zum Kochen erhitzen.)

Eine gleich scharfe Reaction wie *Brucin* gibt auch *Diphenylamin* in concentrirter Schwefelsäure gelöst; 2—3 Tropfen davon erzeugen sofort eine schöne blaue Farbe im Wasser bei den geringsten Spuren von *Salpetersäure*.

5. Prüfung auf salpetrige Säure.

Eine Prüfung auf diese Säure wird fast immer negativ ausfallen, da sie nur selten und nur in sehr geringen Spuren vorkommt, doch wird sie gerade als sehr gesundheitsschädlich betrachtet. Hat die Brucinreaction aber die Anwesenheit grösserer Mengen Salpetersäure nachgewiesen, so muss auch die Prüfung auf salpetrige Säure ausgedehnt werden.

50 Cubic-Centimeter Wasser versetzt man mit einigen Tropfen reiner concentrirter Schwefelsäure und fügt etwas Fodzink-Stärkelösung (Reagentien) hinzu. Die geringste Spur von salpetriger Säure wird durch sofortige Blaufärbung der Flüssigkeit angezeigt.

II) Quantitative Analyse.

6. Bestimmung der organischen Substanzen.

Wie bereits auf Seite 61 bemerkt, gibt uns das Glühen des Trockenrückstandes nur einen ungefähren Begriff über die Menge der organischen Substanzen im Wasser. Es fehlt uns aber auch an einer bessern Methode dazu, so dass wir uns darauf beschränken müssen, sie indirect durch die Menge Sauerstoff zu bestimmen, welchen die organischen Stoffe zu ihrer Oxydation bedürfen.

Es wäre daher auch richtiger, bei Wasseruntersuchungen gar nicht mehr von «organischen Substanzen», sondern von der Oxydirbarkeit des Wassers zu sprechen. Da der Laie hierfür aber kein Verständniss hat, so muss man, wohl oder übel, bei dem alten Namen im Gutachten bleiben, oder beide Bezeichnungen brauchen.

Die Bestimmung der Oxydirbarkeit des Wassers erfolgt jetzt allgemein nach der Methode von Kubel (Thiemann & Kubel, Anleit. z. Unters. v. Wasser. 2. Aufl. Braunschweig 1874). Sie basirt auf der Eigenschaft des übermangansauren Kalis (Chamäleon), leicht einen Theil seines Sauerstoffs an die organischen Substanzen abzutreten und sie zu oxydiren. Die Menge des wirklich verbrauchten Sauerstoffs wird dann durch Rücktitrirung mit 1/100 normaler Oxalsäure gefunden.

100 CC. Wasser werden in einem Glaskolben von ca. 300 CC. Inhalt mit 5 CC. verdünnter Schwefelsäure (1:3) versetzt, und dann soviel titrirte Chamäleonlösung (Reagentien) aus einer Chamäleonburette zugefügt, dass das Wasser stark roth gefärbt ist, wozu meistens 10 CC. genügen werden. Nun kocht man das Wasser 10 Minuten lang, wobei die rothe Farbe nicht verschwinden darf, entfernt alsdann den Kolben vom Feuer und fügt sofort 10 CC. 1/100 normal. Oxalsäure (0,63 Gramm: 1000) unter Umschütteln des Kolbens zu. Hierdurch wird die rothe Flüssigkeit entfärbt und wasserhell. Jetzt setzt man nochmals vorsichtig und tropfenweise so lange Chamäleonlösung zu, bis das Wasser eine bleibende schwach rosa Färbung angenommen hat, also 2—3 Tropfen Chamäleon überschüssig sind.

Hiemit ist der Versuch beendet. Die Berechnung beruht nun darauf, dass die Oxalsäure (Aequivalent 126) zu ihrer Oxydation zu Kohlensäure und Wasser noch 1 Atom = 16 Gewichtstheile Sauerstoff bedarf, folglich die 6,3 Milligramm Oxalsäure in 10 CC. 1/100 Normallösung noch 0,8 Sauerstoff, nach dem Ansatz 126: 16 = 6,3: x, x = 0,8 Milligramm Sauerstoff. Um 0,8 Sauerstoff zu liefern, sind 3,16 Chamäleon nöthig. Wollen wir also in dem untersuchten Wasser die Menge Chamäleon finden, welche zur Oxydation von 100 CC. nöthig waren, so werden die im Ganzen verbrauchten CC,-Chamäleon zusammengezählt und von ihnen die zur Oxydation von 10 CC. 1/100 normaler Oxalsäure nöthig gewesenen CC. abgezogen. Den Rest multiplizirt man mit 3,16 und dividirt mit dem Titre der Chamäleonlösung, der Quotient ergibt die Menge des verbrauchten Chamäleons. Wollen wir aber die Menge Sauerstoff erfahren, die zur Oxydation nöthig war, so multiplizirt man die übrig gebliebenen CC. Chamäleon mit 0,8 und dividirt mit dem Titre des Chamäleons.

Z. B. 100 CC. Wasser bedurften zum

Oxalsäure entfärbten Wassers . 6,4

Summa 16,4

Ab die für Oxydation der Oxalsäure nöthige Menge (Titre) . . 10,5

10,5

= 1,77 Theile *Chamäleon* in 100 CC. Wasser oder 17,7 Milligramm pr. Liter, oder:

Rest 5,9 CC. \times 0,8 = $\frac{4.72}{10.5}$ = 0,45 Sauerstoff in 100 CC., oder 4,5 Milligramm pr. Liter Wasser.

Da man annimmt, dass ein Theil Chamäleon ca. 5 Theile organische Substanz oxydirt, so kann man aus der verbrauchten Menge Chamäleon durch Multiplikation mit 5 auch die Menge derselben annähernd erfahren.

Im vorliegenden Falle also $17.7 \times 5 = 88.5$ Milligramm organische Substanz pr. Liter Wasser.

Für weniger genaue Analysen kann man auch das Verfahren von Wood anwenden: 100 CC. Wasser werden mit 10-20 Tropfen reiner

Schwefelsäure versetzt, bis auf 60°C. erwärmt und so lange mit einer frisch bereiteten Chamäleonlösung (0,1:100) aus einer Bürette mit ¹/10 CC. Eintheilung tropfenweise und in Pausen von 5 Minuten versetzt, bis die Rosafärbung des Wassers auch nach ¹/2 Stunde noch unverändert ist. — Da jeder verbrauchte ¹/10 CC. Chamäleon ¹/10 Milligramm übermangans. Kali enthält, so kann man nur die verbrauchten ¹/10 CC. Chamäleon mit 5 multipliciren, um annähernd die Milligramme organischer Substanz in 100 CC. Wasser zu erfahren. Haben wir z. B. ³/10 CC. davon verbraucht, so entsprechen diese 0,3 × 5 = 1,5 Milligramm organischer Substanz in 100 CC. oder 15 Milligramm pr. Liter Wasser.

7. Quantitative Bestimmung des Kalkes und der Magnesia.

100—200 CC. Wasser werden in einem Becherglas stark erwärmt, mit soviel Salmiaklösung versetzt, dass durch etwas Ammoniak kein Niederschlag mehr entsteht, und dann ein Ueberschuss von oxalsaurem Ammon zugefügt, so dass in einer abfiltrirten Probe keine Trübung mit letzterem mehr eintritt. Der aus oxalsaurem Kalk bestehende Niederschlag wird auf dem Filter mit ammoniakhaltigem Wasser so lange ausgewaschen, bis ein Tropfen des Waschwassers, auf einem Platinblech verdampft, keinen festen Rückstand mehr hinterlässt; dann soweit auf dem Filter getrocknet, dass man ihn noch feucht vollständig davon abheben kann, und im Platintiegel gelinde geglüht. (Bei zu starker Erhitzung färbt sich der Rückstand grau von ausgeschiedener Kohle des oxalsauren Kalkes.)

Der Glührückstand ist kohlensaurer Kalk; mit 0,56 multiplizirt, erhält man die Menge reinen Kalk in obiger Menge Wasser.

Zur Bestimmung der Magnesia, welche bei einem Ueberschuss von oxalsaurem Ammon in Lösung geblieben ist, wird das beim Kalk erhaltene Gesammtfiltrat zur Hälfte eingedampft, stark mit Ammoniak und viel phosphorsaurem Natron versetzt.

Nach starkem Umschütteln oder Rühren mit einem Glasstab überlässt man die Mischung im Becherglas 12 Stunden lang der Ruhe. Die alsdann ausgeschiedenen Krystalle von phosphorsaurer Ammoniak-Magnesia sammelt man sorgfältig auf einem kleinen Filter und wäscht sie so lange mit ammoniakhaltigem Wasser (I: 3 Ammon) aus, bis I Tropfen des Filtrates auf Platinblech keinen Rückstand mehr hinterlässt.

— Die Spitze des Filters, in welchem sich die Krystalle angesammelt

haben, schneidet man ab, trocknet sie in gewogenem Platin- oder besser Porzellantiegel, glüht alsdann anfangs gelinde, später bei starker Rothgluth, lässt im *Exsiccator* erkalten und wägt.

Die erhaltene pyrophosphorsaure Magnesia, mit 0,360 multiplizirt, ergibt die Menge Magnesia in obiger Menge Wasser.

(Ueber eine indirecte Bestimmung der Magnesia durch Differenz siehe Artikel «Hydrotimetrie» Seite 78.)

Kalk- und Magnesiagehalt zusammen bilden den Gesammtkalk des Wassers, welcher 0,18-0,20 Gramm pr. Liter nicht übersteigen sollte, aber sehr oft 0,30 und mehr beträgt. In gutem Wasser dürfen aber die Magnesiasalze nicht überwiegen.

8. Quantitative Bestimmung der Schwefelsäure.

Tropfen Salzsäure angesäuert und im Becherglas zum Kochen erhitzt. Dann fügt man unter Umrühren nach und nach so lange heisse *Chlorbaryumlösung* hinzu, bis in einer abfiltrirten, kleinen Probe keine Trübung mehr damit entsteht. (Bei einer nicht heissen Fällung gehen immer Theile des feinen Niederschlags mit durch das Filter.)

Den Niederschlag lässt man vollständig absetzen, giesst die darüber stehende Flüssigkeit so weit wie möglich ab, kocht den Niederschlag im Becherglas 2—3 mal mit etwas destillirtem Wasser aus, bringt ihn dann auf ein Filter und wäscht ihn so lange mit kochendheissem Wasser aus, bis das Filtrat auf Zusatz von I—2 Tropfen verdünnter Schwefelsäure keine Reaction auf Baryt mehr gibt.

Hierauf trocknet man den Niederschlag im Filter soweit, dass er sich noch feucht vollständig davon abheben lässt, bringt ihn in einen tarirten Platin- oder Porzellantiegel und glüht ungefähr 10 Minuten lang.

Das Gewicht des Rückstandes, mit 0,3433 multiplicirt, ergibt die Menge wasserfreier Schwefelsäure in obiger Menge Wasser.

Sie sollte 100 Milligramm pr. Liter nicht übersteigen.

9. Quantitative Bestimmung des Chlors.

100 CC. Wasser werden mit einigen Tropsen Salpetersäure schwach angesäuert, erwärmt und unter Umrühren so lange mit einer Lösung von salpetersaurem Silberoxyd versetzt, bis in einer Probe keine Trübung mehr entsteht.

Den entstandenen Niederschlag von Chlorsilber lässt man, vor dem Tageslicht geschützt, einige Zeit absetzen und filtrirt ihn dann durch 2 ineinander gesteckte, genau gleich schwere Filter ab. Gut ausgewaschen und scharf getrocknet, wird derselbe alsdann gewogen, wobel das eine Filter als Tara für das andere dient.

Das Gewicht des getrockneten Chlorsilbers, mit 0,2472 multiplicirt, ergibt das Gewicht des Chlors in 100 CC. Wasser. Es soll 30 Milligramm pr. Liter nicht übersteigen.

Kürzer bestimmt man das Chlor auf maassanalytischem Wege nach Mohr:

In einem Becherglas werden 50 CC. Wasser mit 2-3 Tropfen neutraler Kaliumchromatlösung (Reagentien) gefärbt und aus einer in ¹/10 CC. getheilten Bürette so lange von der ¹/10 normalen Silberlösung (Reagentien) zugetröpfelt, bis der anfänglich weisse Niederschlag eine beim Schütteln nicht mehr verschwindende schwach röthliche Färbung annimmt.

Jeder CC. verbrauchter Silberlösung entspricht 3,55 Milligramm Chlor in 50 CC. Wasser; multiplicirt man die verbrauchten CC. Silberlösung mit 0,071, so findet man das in 1 Liter Wasser befindliche Chlor. Multiplicirt man die verbrauchten CC. Silberlösung mit 0,0117, so erhält man die dem vorhandenen Chlor entsprechende Menge Kochsalz in 1 Liter Wasser, in welcher Form das Chlor im Trinkwasser meistens vorkommt.

10. Quantitative Bestimmung des Ammoniaks.

Diese ist in den meisten Fällen unnöthig, da schon bei der qualitativen Prüfung die grössere oder geringere Gelbfärbung des Wassers mit Nessler's Reagenz darüber Aufschluss gibt.

Soll jedoch die quantitative Analyse ausgeführt werden, so bedient man sich am Besten des colorimetrischen Verfahrens, doch muss man vorher das Wasser von den Erdalkalien befreien, da diese die eintretende Farbenreaction einhüllen und mit zu Boden reissen würden.

Man vermischt deshalb 400-500 CC. Wasser in einem Cylinderglas mit 2 CC. einer Sodalösung (1:2 Wasser), sowie 1 CC. Aetznatronlösung und stellt dasselbe einige Stunden bei Seite, worauf man das Wasser vom Niederschlag abgiessen kann. 100 CC. des gereinigten Wassers bringt man nun in einen hohen engen Reagenzcylinder, fügt 1 CC. Nessler's Reagenz zu, schüttelt um und beobachtet die eintretende Gelbfärbung.

(Sollte das Wasser stark gelb oder roth werden, also zu viel Ammoniak enthalten, so muss es mit so viel genau gemessenem, ammoniak-freiem, destillirtem Wasser vermischt werden, bis eine hellgelbe Farbe resultirt.)

Zum Vergleich der Farbenintensität vertheilt man vorher in 4 gleich hohe und weite Reagircylinder vermittelst einer Pipette ¹/₂—³/₄—I und 2 CC. einer Salmiaklösung, welche in jedem CC. 0,05 Milligramm (= 0,00005 Gramm) Ammoniak enthält (Reagentien), füllt den Cylinder bis zum Volumen von 100 CC. mit ammoniakfreiem, destillirtem Wasser auf und setzt zu jedem noch I CC. Nesslers Reagenz unter Umschütteln zu.

Nun vergleicht man die eintretende Gelbfärbung des Wassers mit dem zu untersuchenden Trinkwasser sowohl von der Seite, als auch durch Hineinschauen von oben, indem man die Cylinder auf ein Blatt weisses Papier stellt.

Das Trinkwasser enthält dann gerade soviel Ammoniak als derjenige Cylinder, welcher denselben gelben Farbenton zeigt.

Angenommen, es wäre dies Cylinder Nr. 1 mit ½ CC. Salmiak-lösung = 0,0125 Milligramm Ammoniak, so beträgt der Ammoniakgehalt des Trinkwassers in 100 CC 0,0125 Milligramm, oder pr. Liter 0,125 Milligramm.

Sollte keiner der 4 Cylinder denselben Farbenton haben, so kann man durch Verdünnung des einen oder andern mit einer gemessenen Menge Wasser schliesslich die Farbengleichheit herstellen, natürlich unter Anrechnung des zugesetzten Wassers.

Zu beachten ist dabei, dass der Farbenunterschied am besten erkannt werden kann, wenn das Wasser nicht mehr als 0,005—0,1 Milligramm Ammoniak pr. Liter enthält. Ferner muss die Temperatur des Wassers in allen Cylindern ziemlich die gleiche sein und schliesslich müssen die vergleichenden Versuche möglichst schnell ausgeführt werden, da sich bekanntlich Spuren von Ammoniak immer in der Luft befinden und vom Wasser leicht aufgenommen werden.

Wasser, welches mehr als ¹/₁₀ Milligramm Ammoniak pr. Liter enthält, ist als unrein zu betrachten.

11. Quantitative Bestimmung der Salpetersäure.

Durch die qualitative Prüfung mit Brucin erhält man hinlänglich genaue Resultate, um eine nähere quantitative Bestimmung der Salpetersäure in den meisten Fällen umgehen zu können. Sollte sie aber verlangt werden, so wählt man unter den vielen Methoden am besten die Methode von Tromsdorf, modificirt durch Mark, mit titrirter Indigolösung, obgleich dieselbe auch keine ganz genauen Resultate gibt, namentlich dann nicht, wenn das Wasser mehr Salpetersäure als —0,I Gramm per Liter enthält.

25 CC. Wasser werden in einem Glaskölbchen schnell mit 50 CC. reiner, concentrirter Schwefelsäure vermischt, wobei starke Erwärmung eintritt. Jetzt lässt man unter Umschutteln des Kolbens aus einer Burette so lange titrirte *Indigolösung* möglichst rasch zufliessen (Reagentien), bis eine bläulich-grüne Färbung der Flüssigkeit eintritt.

Bei einer Wiederholung des Versuchs, wobei man die Menge der *Indigolösung* in einem Strahle zusetzt, wird man meistens noch etwas mehr von derselben gebrauchen bis zum Eintritt der Grünfärbung, als beim ersten Versuch.

Da 5 CC. der *Indigolösung* 1 Milligramm Salpetersäure entsprechen, so lässt sich aus der Menge der verbrauchten CC. und Zehntel der Gehalt an Salpetersäure in 25 CC. Wasser und durch Mültiplication mit 40 der Gehalt im Liter Wasser berechnen.

Zum Gelingen des Versuches ist Folgendes zu beachten:

- Dass derselbe möglichst rasch und die Controllversuche alle bei gleicher Temperatur der Flüssigkeit ausgeführt werden.
- 2) Dass nicht zuviel lösliche organische Substanzen im Wasser enthalten sind, da solche gleichfalls reducirend auf den *Indigo* wirken. Waren solche in grösserer Menge vorhanden, so muss man sie vorerst mit *Chamäleon* oxydiren, oder kürzer, man bringt gleich das bei der Bestimmung derselben übrig gebliebene rosa gefärbte Wasser wieder auf 100 CC. und nimmt davon 25 CC. zum Versuch.
- Die Gegenwart von Chloriden erhöht dagegen die Empfindkeit der Reaction, weshalb der titrirten Indigolösung etwas Kochsalz zugesetzt wird (s. Reagentien).

12. Quantitative Bestimmung der salpetrigen Säure.

Diese ist ganz unnöthig, da das Wasser überhaupt keine solche oder nur in minimen Spuren enthalten soll. Die qualitative Prüfung genügt um so mehr, als die auf colorimetr. Weg auszuführende quantitative Bestimmung mit *Jodzinkstärkelösung* auch nur bei einem Wasser annähernd richtige Resultate gibt, welches nicht mehr als 0,04 Milligramm pr. Liter salpetrige Säure enthält.

e) Härtebestimmung des Wassers (Hydrotimetrie).

Wie wir wissen, enthält das Wasser mehr oder weniger Kalkund Magnesiasalze und wird nach deren Menge auch chartes oder «weiches» Wasser genannt. Zum ersteren zählen alle Quell- und Brunnenwasser, sowie das Meerwasser, zum letztern Regen-, Schnee-, Fluss- und Seewasser.

Setzen wir zu einem harten Wasser eine Seifenlösung, so sehen wir die Seife in Flocken gerinnen, da ihre Fettsäure mit dem Kalk oder der Magnesia sich zu fettsaurem Alkali verbindet und unlöslich wird; in weichem Wasser tritt diese Erscheinung nicht ein. Dies ist der Grund, weshalb wir zum Waschen mit Seife stets weiches Wasser nehmen müssen.

Auf diese Eigenschaft der Seife, mit alkalischen Erden unlösliche Verbindungen zu bilden, hat man ein sehr ingeniöses Verfahren gegründet, die Menge dieser alkalischen Erden im Trinkwasser rasch und ziemlich genau zu bestimmen. Man nennt dasselbe «Härtebestimmung» oder «Hydrotimetrie».

Wegen der nähern Ausführung dieser Methode verweise ich auf das mustergültige Werk von *Tiemann* und *Kubel* (Anleitung z. Untersuchung von Wasser etc., Braunschweig, Vieweg & Sohn 1874) und bemerke hier nur kurz Folgendes:

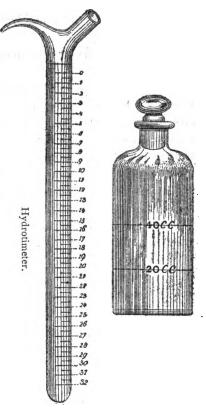
40 CC. Wasser werden in ein mit Glasstöpsel versehenes Glas von beistehender Form gebracht, welches bei 20 und 40 CC. Inhalt eine Marke hat. Zu diesen 40 CC. Wasser tröpfelt man nun aus einer zu diesem Zwecke besonders construirten Bürette (Hydrotimeter, siehe Abbildung) so lange von einer titrirten Seifenlösung (Reagentien), welche bis zu dem geraden Strich oberhalb o eingefüllt wird, bis 'nach wiederholtem Umschütteln der entstehende Schaum nicht mehr

verschwindet oder zusammensinkt, sondern sich ungefähr 5 Minuten lang in gleicher Dicke unverändert auf dem Wasser erhält.

Der Stand der titrirten Seisenlösung in dem Hydrotimeter gibt dann an, wie viel französische Härtegrade das Wasser hat. I französ. Härtegrad (= 0,56 deutsche) entspricht aber I Milligramm kohlensaurem Kalk in 100 CC. (= I Theil in 100,000).

Hätten wir also bei einem Versuch mit 40 CC. Brunnenwasser 24 CC. Seifenlösung verbraucht, so würde das Wasser 24 französische Härtegrade (oder 13,44 deutsche) haben, oder 24 Milligramm kohlensauren Kalk in 100 CC. Wasser enthalten, im Liter also 0,24 Gramm.

Bei einem Wasser, dessen Härte 30 französ. Grade übersteigt, wendet man nur 20 CC. an und füllt mit destillirtem Wasser bis zur Marke von 40 CC. an. Die erhaltenen Grade müssen dann verdoppelt werden.



Diese Bestimmung nennt man die Gesammthärte oder absolute Härte des Wassers, sie ergibt den Gesammtgehalt an kohlensaurem Kalk und kohlensaurer Magnesia, den beiden Hauptbestandtheilen der Brunnenwasser.

Die absolute Härte eines guten Trinkwassers soll nicht mehr als 35 franz. oder 20 deutsche Grade betragen, doch müssen auch hier die lokalen Verhältnisse berücksichtigt werden.

Wird ferner ein anderer Theil des gleichen Brunnenwassers einige Zeit lang gekocht, wobei das verdampfte Wasser öfters durch annähernd gleiche Mengen destillirtes ersetzt wird, so entweicht ein Theil der Kohlensäure und die alkalischen Erden scheiden sich fast ganz als unlösliche, einfach kohlensaure Salze ab, während Gyps, Glaubersalz, Bittersalz, Chlorcalcium und Chlormagnesium in Lösung bleiben.

Filtrirt man das Wasser ab und bringt es mit destillirtem Wasser genau wieder auf das ursprüngliche Volumen, so werden 40 CC. desselben nicht mehr die frühere Härte von 24 Grad zeigen, sondern höchstens die Hälfte oder ein Drittel, je nach Gehalt an obigen aufgelösten Salzen.

Diese Bestimmung nennt man die «bleibende» oder «permanente» Härte des Wassers.

Hat man nun eine grössere Anzahl von Wasseruntersuchungen zu machen, wo es nicht mehr möglich ist, jedes einzelne Wasser zu verdampfen und den Trockenrückstand zu bestimmen, oder will man sich bei einer einzelnen Wasseruntersuchung rasch über den Gesammtgehalt desselben instruiren, so wendet man dieses geschilderte hydrotimetrische Verfahren an, wobei man zu um so genauern Resultaten kommt, je weniger das Wasser andere Bestandtheile hat als kohlensauren Kalk und kohlensaure Magnesia.

Auch zur indirecten Bestimmung der Magnesia eignet sich dieses Verfahren recht gut.

Hat man nämlich den Kalk auf gewichtsanalytischem Weg durch Glühen des oxalsauern Kalkes bestimmt, zieht das Gewicht desselben von der Gesammthärte des Wassers nach deutschen Graden ab und multiplicirt den Rest mit ⁵/₇, so erhält man als Quotient die Menge der Magnesia annähernd.

Z. B. die Gesammthärte des Wassers betrug 15,3 deutsche Grade, der Kalkgehalt

Rest 3,5

3,5 $\times \frac{5}{7}$ = 2,5 Milligramm *Magnesia* in 100 CC. Wasser.

Wenn auch die Methode der Härtebestimmung des Wassers der gewichtsanalytischen zur Bestimmung der festen Bestandtheile nicht gleich kommt, so genügt sie doch für hygieinische Untersuchungen meistens, da es sich dabei nur um eine annähernde Kenntniss über die Menge dieser Bestandtheile handelt.

Künstliche Mineralwasser.

Denselben Verunreinigungen wie das Trinkwasser unterliegen auch die künstlich bereiteten Mineralwasser, die unter den Namen Seltersoder Sodawasser und Limonade gazeuse jetzt fast überall stark consumirt werden, namentlich da, wo das gewöhnliche Trinkwasser nur filtrirtes Flusswasser oder sonst von schlechter Qualität ist.

Früher wurden diese künstlichen Mineralwasser nur aus destillirtem Wasser und den Ingredienzien der natürlichen Mineralwasser bereitet, und in Folge dessen entsprachen sie auch in hygieinischer Beziehung den gestellten Anforderungen.

Die grosse Concurrenz hat aber auch in diesem Artikel die Preise so herabgedrückt, dass jetzt in vielen Fabriken nur gewöhnliches Quell- oder Flusswasser mit oder ohne Zusatz von etwas Soda oder Kochsalz mit Kohlensäure gesättigt und als Selters- oder Sodawasser verkauft wird.

Ist nun das benutzte Wasser reich an organischen Substanzen, oder Ammoniak und Salpetersäure, so können dieselben gesundheitsschädlichen Folgen daraus resultiren, wie aus dem Trinkwasser selbst, da die Kohlensäure diese Stoffe nicht zerstört.

Weitere Verunreinigungen dieser künstlichen Mineralwasser werden durch Kohlensäure hervorgerufen, die aus gewöhnlicher Kreide und Salzsäure entwickelt wird. Kreide enthält immer bituminöse Substanzen, welche sich mit der Kohlensäure verflüchtigen und ihr einen unangenehmen Geschmack ertheilen. Ist gewöhnliche Schwefelsäure zur Entwickelung der Kohlensäure genommen worden, so kann bei mangelhaften Waschapparaten das künstliche Mineralwasser auch arsenhaltig werden, da Arsen ein steter Begleiter der englischen Schwefelsäure ist.

Aber auch Kupfer und Blei sind schon in künstlichen Mineralwassern aufgefunden worden und stammen von den Röhrenleitungen der Apparate oder von Syphonhähnen ab, die aus Blei oder stark bleihaltigem Zinn bestehen.

Indessen sind diese Verunreinigungen der künstlichen Mineralwasser nicht so häufig wie man glaubt und jeder gewissenhafte Fabrikant, der nur etwas von Chemie versteht, wird sie zu vermeiden wissen.

Die Untersuchung der künstlichen Mineralwasser geschieht auf dieselbe Weise wie die des gewöhnlichen Trinkwassers.

Der Wein.

Wein ist der vergohrene und geklärte Saft der Trauben. Er besteht der Hauptsache nach aus Wasser, in welchem folgende Stoffe aufgelöst sind und damit eine klare, innige Mischung bilden:

- I. Alkohol (Weingeist) aus dem vergohrenen Traubenzucker.
- Verschiedene Säuren, namentlich Weinsteinsäure, dann Aepfelsäure, Traubensäure, geringe Mengen von Schwefelsäure, Salzsäure und Phosphorsäure, alle meistens an Kali gebunden, dann freie Kohlensäure, Spuren von Bernsteinsäure und Essigsäure.
- 3. Verschiedene Aetherarten, die in unendlich kleiner Menge (1/40000) dem Wein den Wohlgeruch, das sogenannte Bouquet ertheilen.
- 4. Indifferente Stoffe, wie Eiweiss, Gummi, Pflanzenschleim, Glycerin, Inosit u. s. w.
- 5. Reste von unvergohrenem Traubenzucker.
- 6. Gerbstoff und Farbstoff aus den Hülsen und Kämmen der Trauben.
- 7. Mineralische Stoffe (Aschenbestandtheile), wie Kali, Kalk, Magnesia, Natron, Thonerde, Eisen und Mangan.

Alle diese Stoffe bilden in ihren wechselnden Verhältnissen die verschiedensten Weinsorten der Welt und bedingen deren bessere oder geringere Qualität, je nach der Rebsorte, dem Boden, auf dem sie gewachsen, dem Jahrgang, den klimatischen Einflüssen, der Art der Kelterung, Gährung, Pflege, Aufbewahrung und Alter des Weines.

Als entscheidende Factoren für die Güte eines Weines sind zu betrachten: der Zucker- und Säuregehalt des ursprünglichen Mostes, ferner das Bouquet des fertigen Weines und gewisse indifferente, eiweisshaltige Stoffe, welche die Hefe bilden, sowie Glycerin und Salze, die ihm den «Körper» geben.

Wein. 81

Verdampst man ein gewisses Quantum Wein, so verslüchtigen sich dabei die Aetherarten, der Alkohol, die Kohlensäure, Essigsäure und das Wasser, die übrigen Stoffe aber bleiben als eine gelbbraune, trockne Masse zurück, die man Weinextract nennt. Das Gewicht desselben beträgt gewöhnlich 1,5—3,0 Procent des Weines.

Wird der Extract noch weiter erhitzt, so verkohlt er und gibt, schliesslich geglüht, eine Asche, welche nur noch die mineralischen Bestandtheile des Weines enthält und 0,14—0,30 Procent des Weines ausmacht, also ca. 1/10 des Extractgehaltes.

Im Durchschnitt enthalten 100 Gewichtstheile Wein an Hauptbestandtheilen

			geringere	Weine	bessere Weine			
Wasser	•	•	92—90	Procent	89—80	Procent		
Alkohol		•	5—7	,,	7—16	,, .		
Säure .			1,2-0,8	"	0,8—0,5	"		
Extract	•		1,5—2,0	,,	2,0-3,0-4*)	"		
Asche			0,14-0,20	,,	0,16-0,30	"		

Weinvermehrung und Weinfälschung.

Aus Obigem haben wir ersehen, dass die Qualität eines Weines aus denselben Trauben hauptsächlich von der Witterung beeinflusst wird und deshalb auch in den verschiedenen Jahrgängen verschieden ausfallen muss. Es ist deshalb begreiflich, dass man von jeher versucht hat, die Ungunst der Witterung auf künstlichem Weg zu compensiren, aber erst der neuern Zeit war es vorbehalten, hierin Grossartiges zu leisten.

Die vermehrte Consumtion, die Sucht nach raschem Gewinn, die grosse Concurrenz und die erleichterte Zufuhr aus fremden Landen, die Fortschritte der Chemie und die daraus hervorgegangenen Methoden des Gallisirens, Petiotisirens, Chaptalisirens, Scheelisirens und Gypsens des Weines, sowie neuster Zeit die Bereitung des Weines aus Trockenbeeren, das verheerende Auftreten der Phylloxera in Frankreich und

^{*)} über 3 % nur in süssen Weinen.

andern Ländern, sowie ungünstige Weinjahre haben jetzt eine Weinfabrikation ins Leben gerufen, die häufig genug nicht nur gesundheitsschädlich ist, sondern auch die national-ökonomischen Interessen ganzer Länder gefährdet.

Das Gallisiren der Weine, von Dr. Gall in Trier zuerst empfohlen, besteht darin, dass man einem natürlichen Traubenmost, der durch die Ungunst der Witterung nicht zu seiner vollständigen Entwickelung gekommen ist und daher mehr Säure und weniger Zucker enthält als in guten Jahren, so viel Wasser und Zucker zusetzt, dass nach beendigter Gährung die Säure und der Zuckergehalt demjenigen in guten Jahren gleichkommt, was sich leicht berechnen lässt.

Dieses Verfahren wird in Deutschland und der Schweiz viel angewendet. Ich habe dabei die Erfahrung oft gemacht, dass Niemand über solche Weine geklagt hat, wenn sie mit Rohrzucker gallisirt waren, dagegen häufig, wenn künstlicher Traubenzucker genommen worden war, die Unreinigkeiten desselben müssen also wohl gesundheitsschädlich sein. Immerhin wird durch diese und die folgende Methode eine bedeutende Volumenvermehrung des Weines, resp. eine Verminderung der übrigen Weinbestandtheile, namentlich des Extractes, hervorgerufen, so dass solche Weine in ihrer chemischen Zusammensetzung nicht mehr den natürlichen entsprechen.

Das Petiotisiren, von einem französischen Gutsbesitzer Petiot bekannt gemacht, bezweckt dasselbe, nur wird Wasser und Zucker nicht direkt in den Most gethan, sondern mit den Trestern des ursprünglichen Weines mehrmals der Gährung unterworfen, wobei man einen angenehmen, leichten, oft bouquetreicheren Wein erhält als den natürlichen, da die Trestern noch sehr reich an den Riechstoffen des Weines sind. Der ursprüngliche natürliche Wein, mit diesem Tresterwein vermischt, gibt in Frankreich die sogenannten petits vins, vins de seconde cuvée, piquette (petit Bordeaux, petit Bourgogne u. s. w.), die fast alle auf diese Weise gemacht werden.

Zum Chaptalisiren empfahl der frühere französische Minister und Chemiker Chaptal, den zu grossen Säuregehalt durch Zusatz von reinem kohlensauren Kalk (weissen Marmor) abzustumpfen, da sich mit diesem die überschüssige Weinsäure als unlöslicher weinsaurer Kalk abscheidet. Der fehlende Alkoholgehalt wird entweder durch Zucker oder meistens durch Zusatz von reinem Weingeist (sogenanntem trois-six) ergänzt. Nach diesem Verfahren wird also keine Vermehrung, sondern nur eine Verbesserung des ursprünglichen Weines bezweckt.

Gegypste Weine (vins plâtrés, plâtrage) kommen hauptsächlich aus dem südlichen Frankreich und spielen dort eine grosse Rolle, aber auch italienische, ungarische, spanische und griechische weisse und rothe Weine werden jetzt gegypst. Dem ausgepressten Traubenmost wird sofort eine Portion Gyps zugesetzt, der sich bei der Gährung allmälig auflöst, die Hefenstoffe des Weines dabei niederschlägt und bald einen Wein liefert, «d'une robe éclatante et plus pure». — Daher kommt es, dass wir schon kurz nach beendigter Weinlese klare französische Weine erhalten, während die unsrigen noch dick trüb sind. In mancher Beziehung hat dieses Verfahren seine Vortheile, leider aber bringt es noch grössere Nachtheile mit sich.

Durch die Einwirkung des Gypses auf den Weinstein des Weines wird dieses Salz vollständig zersetzt und als unlöslicher weinsaurer Kalk ausgeschieden, während neutrales schwefelsaures Kali an dessen Stelle tritt, welches aber schliesslich durch die Säuren des Weines in saures schwefelsaures Kali (Kaliumbisulfat) umgewandelt wird, so dass also gegypste Weine fast gar keinen Weinstein, dafür aber mehr schwefelsaures Kali enthalten. In manchen südfranzösischen Weinen beträgt ersterer ursprünglich bis zu 16 Gramm pr. Liter, während der gegypste Wein dafür bis 7,4 Gramm saures schwefelsaures Kali enthält. Der Gesammtgehalt an Schwefelsäure beträgt aber in natürlichen Weinen nur 0,25—0,50 Gramm pr. Liter (=0,543—1,09 Gramm neutralem schwefelsaurem Kali).

Dieses Gypsen ist so allgemein üblich, dass selbst das französische Kriegsdepartement solchen Wein in den Spitalern tolerirt, aber das frühere Maximum von 4 Gramm auf 2 Gramm neutrales schweselsaures Kali pr. Liter Wein reducirt hat. (Verordnung vom 16. August 1876.) Bei einem höhern Gehalt darf derselbe zurückgewiesen werden.

Ueber die Gesundheitsschädlichkeit dieser 2 Gramm schwefelsaurem Kali im Wein ist in den letzten Jahren ausserordentlich viel geschrieben worden und die meisten Ansichten von medicinischen Fakultäten u. a. neigen sich dahin, keinen grössern Gehalt zu gestatten, obgleich wohl der Beweis sehr schwer zu erbringen ist, dass 3—4 Gramm wirklich gesundheitsschädliche Folgen haben würden. Vor Kurzem hat sogar Spanien, welches viele gegypste Weine nach Frankreich importirt, der dortigen Regierung medicinische Gutachten erbracht, nach welchen erst 8 Gramm schwefelsaures Kali gewisse Störungen der Gesundheit hervorrufen können. In den meisten Ländern ist wohl ein Gehalt von 2 Gramm gestattet, einzelne wollen aber auch den Import solcher Weine verbieten, was wohl heisst, das Kind mit dem Bade ausschütten.

Das Scheelisiren der Weine, vom Entdecker des Glycerins, Scheele, so genannt, hat keinen andern Zweck, als körperlosen Weinen etwas Glycerin zuzusetzen, um ihnen mehr Gehalt zu geben und sie besser zu conserviren. Da es aber nur in geringen Mengen dem Weine zugesetzt werden kann, ohne ihm einen auffallend süssen Geschmack zu geben, so spielt es als Weinverbesserungsmittel keine grosse Rolle.

Zu diesen verschiedenen Weinvermehrungs- oder Weinverbesserungsmethoden ist in den letzten Jahren noch die Weinfabrikation aus getrockneten Weinbeeren gekommen. Frankreich führte dieselbe ein, da die Reblaus einen bedeutenden Ausfall an der jährlichen Weinproduction hervorrief. von dort wanderte diese Fabrikation nach der Schweiz. und gegenwärtig bestehen in Genf allein 8 solche Fabriken, doch werden wohl auch in andern Ländern solche existiren. Zur Bereitung des Weines werden 100 Kilo Weinbeeren von Korinth, Samos, Thyra u. s. w. in 300-325 Liter Wasser aufgequellt, der Gährung überlassen und ausgepresst. Man erhält circa 325 Liter Wein von 8 % Weingeistgehalt und dem natürlichen Wein täuschend ähnlich. Wegen der grossen Concurrenz, die dieser billigere Wein dem natürlichen Schweizerwein verursacht, befasst sich gegenwärtig eine besondere Commission in der französischen Schweiz mit der Frage, auf welche Weise man diese Concurrenz beseitigen könne? Da der Wein aber wirklich nur die natürlichen Bestandtheile der Trauben enthält, so wird diess sehr schwer fallen.

Als grobe Weinfälschung sind schliesslich die Mixturen zu betrachten, welche mit oder ohne etwas natürlichen Traubensaft nur aus Alkohol, Wasser, Weinsteinsäure, Glycerin und etwas künstlicher Bouquetessenz zusammengebraut werden. Leider spielen diese sogenannten Weine keine unbedeutende Rolle im Weinhandel.

Eine der wichtigsten Aufgaben der Lebensmittel-Chemie ist es geworden, diese verschiedenen Methoden der Weinfabrikation chemisch nachzuweisen und reale Weine von andern zu unterscheiden. Hier aber begegnen wir zahlreichen Schwierigkeiten, die nicht nur in der Natur der Sache selbst liegen, sondern auch sehr oft den verschiedenen Ansichten der Chemiker über die Ausdehnung solcher Untersuchungen und den anzuwendenden Methoden entstammen.

Ausserordentlich viel ist in den letzten Jahren über dieses Kapitel geschrieben und verhandelt worden, ohne dass bis jetzt grössere Er-

rungenschaften zu bezeichnen wären. Ja, man muss sogar zugestehen, dass mit jeder neuen Arbeit auch neue Zweisel und Unsicherheiten in den Weinuntersuchungen ausgetaucht sind. Was heute der eine Chemiker als Dogma proclamirt, wird morgen von einem andern als unrichtig bezeichnet, ja selbst über die Gesundheitsschädlichkeit gewisser Substanzen im Wein, wie z. B. den Gyps und den künstlichen Traubenzucker, erheben sich so grosse Widersprüche, dass man immer zaghafter werden muss, über Weinuntersuchungen bestimmte Gutachten abzugeben.

Bisher waren viele Chemiker der Ansicht, dass es bei Weinuntersuchungen in den meisten Fällen genüge, die sogenannten Hauptbestandtheile des Weines, wie Alkohol, Säure, Extract und Asche quantitativ zu bestimmen, eventuell auch die Zuckerart und den Farbstoff nachzuweisen, um über die Realität eines Weines ins Klare zu kommen. Sie stützten sich dabei auf gewisse Grenzzahlen, welche für diese Hauptbestandtheile der Weine aufgestellt worden sind.

Andere Chemiker verwerfen jedoch diese Grenzzahlen ganz und verlangen auch die minutiöseste Bestimmung aller einzelnen Weinbestandtheile, selbst des Stickstoffes, der Aepfelsäure, Traubensäure, Bernsteinsäure u. s. w.

Beide Ansichten haben ihre Berechtigung; die erstern Chemiker hatten Recht, so lange die Chemie noch nicht in die Dienste der Weinfabrikanten getreten war und ihnen gelehrt hatte, ihre Kunstproducte so zu componiren, dass das Verhältniss der Hauptbestandtheile wieder annähernd ein normales wurde. Seitdem muss die Untersuchung allerdings noch weiter ausgedehnt werden, um zu entscheidenden Resultaten zu gelangen. Immerhin wird es nicht so leicht gelingen, alle Hauptbestandtheile des Weines künstlich wieder in das richtige Verhältniss zu bringen. Sollte dies aber möglich werden, so kann sich ein solcher Wein auch nicht von einem ächten unterscheiden und wird auch keine gesundheitschädlichen Folgen hinterlassen.

Die Ansicht der andern Chemiker geht insofern zu weit, als in gewissen Fällen auch die ausgedehnteste Analyse zu keinen sichern Resultaten führt, namentlich dann nicht, wenn die Grenzzahlen für Alkohol, Säure und Extract der einzelnen Jahrgänge vollständig ignorirt werden.

Nach meinem Dafürhalten lässt sich überhaupt keine Vorschrift darüber geben, wie weit eine Weinanalyse ausgedehnt werden muss. Sie ändert sich je nach dem Lande und je nach dem Wein, der untersucht werden soll. Anders im Weinland, wo immer dieselben Wein-

sorten producirt werden und das tägliche Getränk von Reich und Arm bilden, anders da, wo nur fremde Flaschenweine mit zahllosen fremden Namen getrunken werden, über deren Herkunft und Jahrgang Niemand Auskunft geben kann.

Wer im Weinland lebt, der weiss, wie im Herbst in allen Zeitungen über die Crescenz und den durchschnittlichen Gehalt des Mostes referirt wird, und es ist desshalb für den untersuchenden Chemiker viel leichter, die an ihn gestellten Fragen zu beantworten. Diese Fragen beziehen sich meistens auf Zusatz fremder Weinsorten, auf Wasserzusatz oder auf Veredlung des Weines. Hierzu bedarf es keiner ins Detail gehenden Untersuchung, um so weniger, als das Vergleichsmaterial gewöhnlich zu Diensten steht.

Wissen wir z. B., dass die Weine einer gewissen Gegend im betreffenden Jahrgang 8,5 % Alkohol, aber 9 % Säure haben, wir finden aber einen solchen aus gleicher Lage mit 8,5 % Alkohol und nur 5 % Säure, so können wir ohne detaillirte Untersuchung annehmen, dass er nicht natürlich, sondern veredelt worden ist.

Bei unbekannten Flaschenweinen, denen sich auch das ganze Heer von Façon-Weinen anreiht (d. h. Weine, welche durch Coupage und künstliche Mittel den natürlichen Weinen einer gewissen Gegend in Ansehen und Geschmack ähnlich gemacht werden), muss meistens eine ausführliche Analyse gemacht werden, um möglichst viel Anhaltepunkte zur Begutachtung zu gewinnen.

Aber auch diese reichen oft noch nicht dazu hin, ja es ist sogar möglich und wahrscheinlich, dass wir um so mehr Steine des Anstosses finden, je weiter wir in der Detail-Analyse fortschreiten. Nehmen wir z. B. an, dass ein süditalienischer Wein resultatlos auf Traubensäure untersucht wird, während nach Ansicht einiger Chemiker dieselbe stets in solchen Weinen vorkommt, wollen wir den Wein desshalb für unächt betrachten, selbst wenn alle übrigen Verhältnisse stimmen?

Die analytische Chemie allein ist leider noch nicht in der Lage, in allen Fällen aus den gefundenen Bestandtheilen und Gewichtsverhältnissen derselben über die Realität eines Weines zu entscheiden, hierzu bedarf sie noch der Hülfe des *Oenochemikers*.

Dieser muss die Weine der einzelnen Länder, der einzelnen Gegenden und der einzelnen Jahrgänge genau kennen, er muss mit den verschiedenen Weinkelterungsverfahren vertraut sein, ja oft sogar mit den verschiedenen Rebsorten und dem Boden, auf dem sie gewachsen sind. — Nur dann wird er auch im Falle sein, den analytischen Befund richtig zu verwerthen.

Wein. 87

Diess sind die Steine des Anstosses, an welchen auch tüchtige Chemiker bei Weinanalysen gestrauchelt sind und immer wieder straucheln werden; ihnen verdanken wir die vielen unrichtigen Gutachten im Laufe der letzten Jahre, die oft genug einen bemühenden Eindruck gemacht haben. Wer diese önochemischen Kenntnisse nicht besitzt, der thut besser, keine derartigen Untersuchungen vorzunehmen, aber auch die Behörden sollten nur solche Experten wählen, die mit diesen Fragen vertraut sind und nicht glauben, dass jeder Lehrer an einem Gymnasium oder jeder Professor der Chemie an einer Universität dazu berufen sei, selbst wenn er einen berühmten Namen hat.

Chemische Untersuchung der Weine.

Bei derselben begnüge man sich nie mit einer einmaligen Bestimmung der einzelnen Bestandtheile, denn trotz der genauesten Arbeit kommen oft ganz unerklärliche, kleinere oder grössere Schwankungen vor, so dass man immer das Mittel aus mehreren Bestimmungen nehmen muss.

Kann man sich bei der chemischen Untersuchung eines Weines einen unsehlbar realen Wein aus gleicher Gegend, gleicher Lage und gleicher Rebsorte zur vergleichenden Untersuchung verschaffen, so ist dies immer von grossem Vortheil. Bei dem heutigen Weinhandel aber, wo so viel coupirte Weine auf den Markt kommen, oder wo eine Menge Weine unter fingirten Namen oder nur mit einer ganz allgemeinen Bezeichnung, wie efranzösischer Tischwein, weisser Wein, Rothwein u. s. w., facturirt werden, wird dies zur Unmöglichkeit und der Experte ist daher auf seine eigene Weinkenntniss angewiesen.

Bei den nun folgenden Untersuchungsmethoden sind auch diejenigen der rheinischen Chemikerversammlung vom Mai 1882 zum Zweck einheitlicher Methoden, unter der Chiffer Rh. Ch. stets mit aufgeführt und wenn nöthig auch kritisch beleuchtet worden.

1. Physikalische Prüfung.

Farbe, Geruch und Geschmack des Weines geben sehr häufig Fingerzeige, die zu richtigen Schlüssen führen können.

Künstlich rothe Farbstoffe erkennt man oft schon daran, dass der Wein beim Einschenken im Glas keine weissen oder blassrothen Perlen, sondern dunkelrothe oder violette hat. Letztere beiden Farben sind nur dann natürlich, wenn grössere Mengen der Färbertraube, welche dunkelrothen Saft hat, zum Wein genommen worden sind.

Den Geruch beobachtet man am besten in einem mit Wein halbgefüllten Glas, oder beim Reiben zwischen den Händen, wobei sich ein Zusatz von Cognac, Spiritus, Bouquetessenzen u. dergl. zu erkennen gibt, wenn dieselben noch nicht lange im Weine sind.

Der Geschmack soll weder zu sauer und kratzend, noch zu mild sein. Ein im Gaumen länger anhaltendes Brennen lässt auf einen Zusatz von Weinsteinsäure schliessen, welche kratzender schmeckt als die im Wein an Kali gebundene Weinsteinsäure; zu wenig sauer und daher fade schmeckender Wein spricht für Wasserzusatz. Zähe oder lind gewordener Wein sieht schleimig aus und fliesst wie Oel; Essigstich deutet auf einen im Verderben begriffenen Wein. Zu grosse Herbe oder Rauhheit, verbunden mit wenig Geist und wenig Weingeruch, lässt einen Tresterwein vermuthen. Schimmliger Geschmack lässt auf ein schlecht gereinigtes, schimmelig gewordenes Fass schliessen.

In manchen Gegenden bemerkt man an jungen, weissen Weinen oft einen Geruch und Geschmack von Schwefelwasserstoff. Derselbe kommt gerade in guten, alkoholreichen Weinen vor und stammt meistens von Thonschieferböden, die Schwefeleisen enthalten, doch kann auch die Düngung oder das Schwefeln des Weines ihn hervorrufen. Mit dem Lagern desselben verschwindet dieser Geruch von selbst wieder.

2. Bestimmung des specifischen Gewichtes.

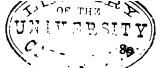
Zur Beurtheilung eines Weines hat diese gewöhnlich keinen besondern Werth, da das specifische Gewicht bei allen nicht süssen Weinen nur zwischen 0,992 und 0,998 variirt.

Veredelte Weine nähern sich jedoch immer mehr dem des Wassers, == 1,000; süsse zuckerreiche Weine überschreiten letzteres.

Zur Feststellung der Identität zweier Weine ist jedoch die Bestimmung des specifischen Gewichtes bei 15°C. nothwendig, muss aber dann nicht mit einem gewöhnlichen Aräometer ausgeführt werden, da dieser kleine Differenzen nicht mehr anzeigt, sondern mit einem Picnometer. Ebenso nothwendig ist die Bestimmung des specifischen Gewichtes zur indirecten Alkohol- und Extractbestimmung (s. unten).

Rh. Ch. 1. Die Bestimmung des specifischen Gewichtes hat stets bei 15°C. zu ge-

schehen.



 Zulässig ist die Anwendung von Senkwaagen, welche noch genau die 4 Beeimale angeben; empfehlenswerth: genau justirte westphäl'sche Waagen oder die picnometr. Methode unter Anwendung kleiner Kölbchen, die mit engem Hals und Marke versehen sind.

3. Bestimmung des Alkohol- (Weingeist-) Gehaltes.

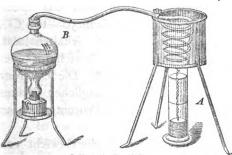
So lange der Traubenmost noch nicht vergohren hat, bestimmt man den Zuckergehalt desselben mit einer Oechsle'schen oder andern Mostwaage und findet daraus den Alkoholgehalt, der fast genau die Hälfte des Zuckergehaltes ausmacht.

Im fertigen Wein kann man solche Mostwaagen ebenso wenig gebrauchen wie andere gewöhnliche Aräometer, da die übrigen Weinstoffe die Wägung unrichtig machen; aus diesem Grunde sind auch die bei vielen Weinhändlern gebräuchlichen Weinwaagen ohne allen Werth, da ein Wein, der nur 2-3 Grade zieht, alkoholreicher sein kann als ein anderer mit 4-5 Graden.

Das beste Mittel zur Bestimmung des Alkoholgehaltes im Wein (und Bier) ist die Destillation desselben im Salleron'schen Apparat, der aus nachstehender Abbildung ersichtlich ist.

Dieser Apparat wird von den französischen Zollbehörden schon lange zur raschen Bestimmung des Alkoholgehaltes in Weinen und Branntweinen gebraucht, und seine Handhabung ist ebenso einfach wie richtig.

In das Cylinderglas A wird der zu untersuchende Wein genau bis zur obern Marke gefüllt, dann bis zum letzten Tropfen in das Koch-



Salleron's Destillirapperat.

fläschchen B geschüttet und die Hälfte des Weines bis zur Marke $^{1}/_{2}$ abdestillirte, worauf wieder destillirtes Wasser bis zur obern Marke zugefügt wird.

Auf diese Weise erhält man den ganzen Alkoholgehalt des Weines, ohne die andern festen Bestandtheile

desselben, jetzt im gleichen Volumen Wasser, und kann ihn nunmehr mit dem beigegebenen kleinen Aräometer bei der Normaltemperatur von 15°C. wägen (für andere Temperaturgrade liegt eine Correctionstabelle bei).

Die Zahlen der Scala entsprechen Volumenprocenten Alkohol, die auch beim Wein noch üblich sind. Die Umrechnung in Gewichtsprocente findet sich auf unten (S. 92) folgender Tabelle. Ein Uebelstand bei diesen Aräometern ist nur der, dass sie oft nicht genau sind und dass auch bei den richtigen die einzelnen Theilstriche von 0-25 zu nahe an einander stehen, um genau abgelesen werden zu können. In solchen Fällen arbeitet man exakter, wenn man das specifische Gewicht des Destillates bestimmt und den Alkoholgehalt desselben in der erwähnten Tabelle aufsucht. Ich habe mir drei einzelne Aräometer von gleicher Länge anfertigen lassen, die nur von 5-10, 10-15 und 15-20 Procenten gehen und so an Genauigkeit nichts zu wünschen übrig lassen, da man selbst noch 1/4 Procent ganz gut ablesen kann. Auch habe ich die Kühlröhren von Blei oder Zinn im Kühlgefäss durch solche von Glas ersetzen lassen, wodurch der Apparat zu allen möglichen Destillationen anwendbar ist. Exakter ist es aber, den Wein vor und nach der Destillation nicht zu messen, sondern zu wägen, wobei man dann auch die Gewichtsprocente Alkohol ohne Umrechnung findet. — Junge Weine schäumen bei der Destillation wegen ihres Hefengehaltes so auf, dass der Schaum mit übergerissen wird, man setzt dann eine kleine Prise Tannin zu, die diesen Uebelstand meistens beseitigt.

Bei der Destillation von französischen Rothweinen achte man darauf, ob der Rückstand im Salleron-Apparat nach einiger Zeit noch klar ist, oder ob er sich getrübt und einen geringen Niederschlag abgesetzt hat. In letzterm Fall enthält der Wein künstlichen rothen Farbstoff mit Alaunzusatz (siehe Kapitel «künstl. Farbstoffe»).

Indirect findet man den Alkoholgehalt, wenn man das specifische Gewicht des Weines bei 15°C. bestimmt und dann 50—100 CC. oder Gramm Wein im Wasserbad zur Hälfte verdampst, erkalten lässt, genau wieder bis zum ursprünglichen Volumen oder Gewicht mit destillirtem Wasser auffüllt und wieder bei 15°C. wägt. Die Differenz im specifischen Gewicht des gekochten und des ursprünglichen Weines gibt das specifische Gewicht des Weingeistes, dessen Procentgehalt an wasserfreiem Alkohol in der Tabelle gefunden wird.

Nehmen wir z. B. an, ein Wein habe das specifische Gewicht von 0,997 bei 150 C., nach dem Kochen aber (wo aller Weingeist verdampft und das ursprüngliche Volumen durch Wasser wiederhergestellt worden ist), bei gleicher Temperatur, das specifische Gewicht von 1,007. Ziehen wir nun letztere Decimalzahlen (mit Hinweglassung der ganzen Zahl 1) vom früheren Gewicht ab, also 0,007 von 0,997, so erhalten

Wein. 91

wir 0,990 als specifisches Gewicht des Weingeistes, welches in der Tabelle 7,1 Volumenprocent wasserfreiem Alkohol entspricht.

Der Rückstand im Salleron-Apparat, wieder auf das ursprüngliche Volumen gebracht und wie oben gewogen, gibt übrigens Gelegenheit, beide Methoden, die directe und indirecte Bestimmung des Alkoholgehaltes, zu verbinden.

Nach meinen Erfahrungen gibt letztere Methode zwar auch brauchbare Resultate, die jedoch häufig in der dritten Decimale Differenzen aufweisen, und 0,1 — 0,2 % Alkoholgehalt mehr oder weniger ergeben.

Die Destillationsmethode ist deshalb vorzuziehen, wendet man beide an, so nimmt man am besten das Mittel aus beiden Methoden als den wirklichen *Alkoholg*ehalt.

Handelt es sich darum, die im Wein enthaltene Essigsäure nicht mit in das Destillat übergehen zu lassen, wodurch dasselbe um eine Kleinigkeit im specifischen Gewicht erhöht wird, so neutralisirt man den Wein vorher mit etwas Kalkmilch. Bei den gewöhnlichen Weinuntersuchungen ist dies jedoch nicht nöthig.

- **Rh.** Ch. I. Die Alkoholbestimmung des Weines hat durch Destillation von 100 CC., die auf $^{1}/_{2}$ — $^{1}/_{8}$ des Volumens einzudampfen sind, und nach nachheriger Ermittelung des specifischen Gewichtes des aufgefüllten Destillates zu geschehen.
 - Die Anwendung des Liquometers ist unstatthaft, diejenige des Vaporimeters und des Ebulioskops nicht empfehlenswerth.
 - 3. Die Anwendung der indirecten Methode zur Bestimmung des entgeisteten Weines ist nur bei solchen Proben anzuwenden, deren Schäumen bei der Destillation durch Gerbsäurezusatz nicht zu beseitigen ist.
 - Die Mengen sind stets in Gewichts-Procenten derart anzugeben, dass es z. B. heisst: In 100 CC. Wein waren 8,5 Gramm Alkohol enthalten.

Tabelle

über die specifischen Gewichte, Volumen- und Gewichtsprocente schwachgradiger alkoholischer Flüssigkeiten für die Zwecke der Alkoholbestimmung in Weinen und Bieren mittelst Destillation

(nach Brix — bei 150 Celsius).

Specifi- sches Gewicht	Volumen- Procente	Gewichts- Procente									
0,99850	ı	0,80	0,99504	3,4	2,72	0,99176	5,8	4,64	0,98780	9,0	7,24
0,99835	1,1	0,88	0,99490	3,5	2,80	0,99163	5,9	4,72	0,98720	9,5	7,64
0,99820	1,2	0,96	0,99476	3,6	2,88	0,99150	6,0	4,81	0,98660	10,0	8,05
0,99805	1,3	1,04	0,99462	3,7	2,96	0,99137	6,1	4,89	0,98600	10,5	8,46
0,99790	1,4	1,12	0,99448	3,8	3,04	0,99124	6,2	4,97	0,98540	11,0	8,87
0,99775	1,5	1,20	0,99434	3,9	3,12	0,99111	6,3	5,05	0,98490	11,5	9,28
0,99760	1,6	1,28	0,99420	4,0	3,20	0,99098	6,4	5,13	0,98430	12,0	9,69
0,00745	1,7	1,36	0,99406	4,1	3,28	0,99085	6,5	5,21	0,98380	12,5	10,10
0,99730	1,8	1,44	0,99392	4,2	3,36	0,99072	6,6	5,30	0,98320	13,0	10,51
0,99715	1,9	1,52	0,99378	4,3	3,44	0,99059	6,7	5,38	0,98270	13,5	10,92
0,99700	2,0	1,60	0,99364	4,4	3,52	0,99046	6,8	5,46	0,98210	14,0	11,33
0,99686	2,1	1,68	0,99350	4,5	3,60	0,99033	6,9	5,54	0,98160	14,5	11,74
0,99672	2,2	1,76	0,99336	4,6	3,68	0,99020	7,0	5,62	0,98110	15,0	12,15
0,99658	2,3	1,84	0,99322	4,7	3,76	0,99008	7,1	5,70	0,98060	15,5	12,56
0,99644	2,4	1,92	0,99308	4,8	3,84	0,98996	7,2	5,78	0,98000	16,0	13,00
0,99630	2,5	2,00	0,99294	4,9	3,92	0,98984	7,3	5,86	0,97950	16,5	13,40
0,99616	2,5	2,08	0,99280	5,0	4,00		7,4	5,94	0,97900	17,0	13,80
0,99602	2,7	2,16	0,99267	5,1	4,08	0,98960	7,5	6,02	0,97850	17,5	14,22
0,99588	2,8	2,24	0,99254	5,2	4,16	0,98949	7,6	6,11	0,97800	18,0	14,63
0,99574	2,9	2,32	0,99241	5,3	4,24	0,98936	7,7	5,19	0,97750	18,5	15,04
0,99560	3,0	2,40	0,99228	5,4	4,32	0,98924	7,8	6,27	0,97700	19,0	15,46
0,99546	3,1	2,48	0,99215	5,5	4,40	0,98912	7.9	6,35	0,97650	19,5	15,87
0,99532	3,2	2,56	0,99202	5,6	4,48	0,98900	8,0	6,43	0,97600	20,0	16,28
0,99518	3,3	2,64	0,99189	5,7	4,56	0,98840	8,5	6,83			

In Bezug auf die in vorstehender Tafel enthaltenen Gewichtsprocente ist jedoch zu bemerken, dass sie nur richtig sind, wenn der Wein vorher gewogen und nicht gemessen worden war.

Will man aus Volumenprocenten die richtigen Gewichtsprocente finden, so suche man in der Tafel die angeblichen Gewichtsprocente auf, multiplicire diese mit dem specifischen Gewicht des Destillates und Wein.

dividire durch das specifische Gewicht des Weines. Der Quotient entspricht den wirklichen Gewichtsprocenten.

Z. B. Ein Wein hatte ein specifisches Gewicht von 0,9930, das Destillat hatte ein specifisches Gewicht von 0,98924 = 6,27 Gewichtsprocenten Alkohol,

$$6,27 \times 0,98924 = \frac{6,2025}{9930} = 6,24$$
 wirkliche Gewichtsprocente Alkohol.

Die Alkoholtafeln von O. Hehner differiren mit umstehender Tabelle in den Decimalen nur um 0,15 — 0,20 %.

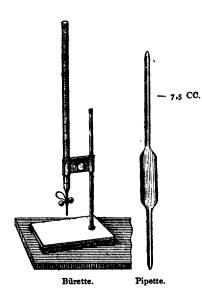
4. Bestimmung des Gesammt-Säuregehaltes.

Die freie Säure des Weines wird immer als Weinsäure berechnet, obgleich auch Aepfelsäure, Bernsteinsäure, Essigsäure und Kohlensäure mehr oder weniger participiren und folglich fixe und flüchtige freie Säuren vorhanden sind. Freie Weinsäure findet sich nicht, oder nur in Spuren in realen Weinen, sie kommt immer nur in Verbindung mit Kali als Weinstein vor. Dagegen findet sich fast in allen Weinen viel Aepfelsäure, namentlich aber in unreifen Trauben und in schlechten Jahrgängen.

Die Bestimmung geschieht am besten durch Titriren mit Normalammon (siehe Reagentien) aus einer Bürette, die in ¹/₁₀ Cubik-Centimeter getheilt ist, obgleich auch Normalkali oder -Natron sich dazu eignen.

Eine 7,5 CC. haltende Pipette wird bis zur Marke mit Wein gefüllt, dieser in ein Becherglas gebracht, mit ungefähr gleich viel Wasser verdünnt und, wenn es weisser Wein ist, mit Lackmustinktur hochroth gefärbt. Hierauf tröpfelt man unter sanstem Schwenken des Becherglases aus der Bürette Normalammon zu, wobei an der Einfallstelle dunkelblaue Wolken entstehen, die jedoch beim Umschütteln im Ueberschuss der Säure wieder verschwinden, bis schliesslich ein einziger Tropfen die bis dahin rothe Flüssigkeit in rein blau umwandelt. Diese Farbe darf auch nach einigen Minuten nicht wieder röthlich werden, weil sonst die Sättigung noch nicht genügend war und ein weiterer Tropfen Ammon zugesetzt werden müsste.

Um die Farbenveränderung besser beobachten zu können, muss man das Becherglas nicht auf den Fuss der Bürette stellen, sondern



es in der Hand halten und ein Blatt weisses Papier unter das Glas legen, wenn der Fuss der Bürette nicht von Porzellan ist. Beim Hineinsehen in das Glas muss die Flüssigkeit rein blau sein, von der Seite betrachtet ist sie aber violett.

Bis zur nöthigen Uebung thut man gut, die richtige Neutralität des Weines durch blaues und rothes Lackmuspapier zu controliren, welche beide nicht mehr verändert werden dürfen. Nun liest man die verbrauchten Zehntel CC. Normalammon an der Bürette ab und erhält so die im Wein befindliche freie Säure direct in Zehntelprocenten oder ganzen Tausenden, welch' letztere Bezeichnung

anstatt der Bruchzahlen von Procenten üblich ist, $^{6}/_{10}$ — $^{7}/_{10}$ — $^{9}/_{10}$ —Procent = 6, 7, 9 Promille. Das Ablesen geschieht immer am *untersten* Punkt der concaven Flüssigkeitssäule.

Die Titrirung fällt noch exacter aus, wenn man das Normalammon durch Zusatz vom gleichen Volumen Wasser zu ¹/₂ Normalammon macht. Dieses hält sich auch länger unverändert als Normalammon oder Normalkali (vde. Dr. E. Fleischner, Titrirmethode, Leipzig 1871).

Selbstverständlich müssen alsdann die verbrauchten Zehntel-CC. halbirt werden.

Wir haben absichtlich 7,5 CC. Wein zur Bestimmung der Säure genommen, da das Atomgewicht der Weinsäure 75 ist und man so direct die Säureprocente erhält. Man kann jedoch auch 10 oder 20 CC. Wein nehmen und die wirklichen Säureprocente dann durch Umrechnung finden. Angenommen, wir hätten zu 10 CC. Wein ⁸/₁₀ CC. = 8 Promille Normalammon verbraucht, so rechnen wir: 10: 8 = 7,5: x = 6 Promille Säure. Der Wein hätte demnach ⁶/₁₀ Procent oder 6 Promille Säure.

Uebrigens ist es am besten, nicht mehr als 7,5—10 Cubik-Centimeter Wein zu nehmen, da höhere Schichten im Becherglas die Farbenveränderung nicht mehr so genau erkennen lassen.

Hat man rothe Weine zu titriren, so wird kein Lackmus zuge-

setzt; je nach dem Farbstoff des Weines entstehen dann gelbgrüne, dunkelgrüne oder violette Wolken, die schliesslich eine gleichfarbige Flüssigkeit geben. Dunkelrothe Weine vermischt man vorher mit gleichen Theilen Wasser und nimmt auch 7,5 CC. von dieser Mischung, die erhaltenen Promille Säure müssen dann natürlich verdoppelt werden.

Hellrothe Weine geben für sich schliesslich eine undeutliche Farbe, wesshalb man solche ganz gut mit etwas Lackmus versetzt. Bei allen Rothweinen ohne Lackmus tritt schliesslich ein Punkt ein, wo die fallenden Ammoniaktropfen nicht mehr grüne, sondern grauweisse Wolken erzeugen; dies beweist, dass die Sättigung bereits um etwas überschritten ist. Eine Controle mit Reagenzpapier ist dabei noch nöthiger.

Hier wollen wir gleich die Bemerkung einschalten, dass man nach einiger Uebung beim Titriren des Rothweins mit Ammoniak ohne Lackmuszusatz einige künstliche Farbstoffe recht gut an den eintretenden verschiedenartigen Färbungen des Weins erkennen kann, worüber wir im betreffenden Kapitel ausführlicher sprechen werden.

Für diejenigen, denen keine Bürette zu Gebote steht, habe ich einen Weinsäuremesser nach Art der Otto'schen Acetometer konstruirt, der ganz befriedigende Resultate gibt (siehe Abbildung).

Die oben erwähnte Normalammonflüssigkeit muss aber vorher mit genau 9 Volumtheilen Wasser verdünnt, also 1/10 normal gemacht werden.

Bis zum Strich a wird Lackmus eingefüllt für weisse und rothe Weine, dann der Raum von a bis b, welcher 7,5 CC. beträgt, mit Wein gefüllt, dieser mit dem Lackmus gut gemischt und nun so lange $^{1}/_{10}$ Normalammon zugetröpfelt, bis die rothe Farbe in Blau-Violet übergegangen ist.

Der Stand der Flüssigkeit an der Scala zeigt den Säuregehalt in Promille an. Stände dieselbe z. B. zwischen 8 und 9, so beträgt der Säuregehalt 8,5 Promille.

Bei sehr sauren neuen Weinen oder Mosten, die voraussichtlich mehr wie 12 Promille Säure haben, mischt man vorher gleiche Theile Wein und Wasser und füllt mit diesen den Raum zwischen a und b. Natürlich müssen dann die erhaltenen Promille verdoppelt werden.

Im Traubenmost ist der Säuregehalt immer grösser als im vergohrenen Wein, da durch den sich vermehrenden Alkoholgehalt ein Theil des Weinsteins als unlöslich ausgeschieden wird und sich in Krusten an den Fässern absetzt. Weinsäuremesser von Dietzsch.

Der Säuregehalt in den deutschen und schweizerischen Weinen beträgt meistens 3 Promille weniger als im Most.

In geringen Jahrgängen steigt der Säuregehalt unseres Traubenmostes bis zu 13 Promille, in unreisen Trauben selbst auf 14—15, in mittleren Jahren bis zu 10 Promille und in guten Jahren bis zu 8 Promille, im fertigen Wein beträgt derselbe also 10, 7 und 5 Promille im Durchschnitt.

Die feinsten Weine aller Länder haben als Minimum 4,5-5 Promille Säure.

Häufig ist man im Falle, den Säuregehalt im *Traubenmost* zu untersuchen, der schon in Gährung begriffen ist. Solchen muss man vorher durch Aufkochen von der Kohlensäure befreien, dann wieder erkalten lassen und durch Wasser auf das frühere Volumen zurückbringen, ehe man die Titrirung vornimmt, da sonst der Säuregehalt zu hoch ausfallen würde.

- Rh. Ch. 1. Die Bestimmung der freien Säuren hat nach dem Entfernen der Kohlensäure, welches durch Schütteln und Filtriren zu bewerkstelligen ist, zu geschehen.
 - Für die Bestimmung ist es gleichgültig, mit welchen Mengen und mit welcher Lauge operirt wird.
 - 3. Als Indicator ist Lackmus empfehlenswerth.
 - 4. Bei Rothwein ist gegen das Ende der Reaction auf Lackmus zu tüpfeln.
 - 5. Die freien Säuren sind auf Weinsäure umzurechnen.
 - Die Bezeichnung "Gesammtsäure" und "gesammtsaure Reaction" ist auszuschliessen.

(Ueber die Bestimmung der einzelnen fixen und flüchtigen Säuren siehe die betr. Kapitel.)

5. Bestimmung des Extractgehaltes.

Diese gehört zu den wichtigsten Theilen der Weinanalyse, da alle Verdünnungen des Weins durch grössere Wasserzusätze, sei es beim Gallisiren, Petiotisiren und dergl. auch die Extractmenge verringern. — Die Hauptbestandtheile des Extractes bilden die Säuren, das Glycerin, der unvergohrene Zucker, Eiweisstoffe und die mineralischen Substanzen.

In Bezug auf den Extractgehalt der einzelnen Weine ist zu bemerken, dass derselbe zwar von den Traubensorten, vom Boden, vom Jahrgang, von der Behandlung und vom Alter der Weine abhängig ist, trotzdem aber nur innert gewisser Grenzen schwankt, die nur bei ganz dünnen oder bei sehr körperreichen Weinen, wie Roussillon und dergl., oder in den süssen Weinen überschritten wird.

Gut vergohrene, natürliche weisse Weine enthalten meistens 15-20 Gramm, rothe 18-25 Gramm, dickrothe Weine 25-30 Gramm Extract pr. Liter. Die süssen Weine sind im Zuckergehalt so verschieden. dass der Extractgehalt 30-50 Gramm, oft aber auch 80-100 Gramm pr. Liter beträgt. - In geringen Weinjahren ist der Extract- und Säuregehalt stets grösser als in guten Jahren. Da die freien Säuren des Weines einen Hauptbestandtheil des Extractes bilden, aber gerade diese in den einzelnen Jahrgängen zwischen 5-12 0/00 schwanken und daher auch den Extractgehalt vermindern oder vermehren müssen, so hat Prof. Nessler in Carlsruhe, gemeinschaftlich mit seinem Assistenten Dr. Barth, die Grenzen für den Extractgehalt der Weine durch zahlreiche Analysen verschiedener Sorten noch näher zu präcisiren gesucht und dabei gefunden, dass Weissweine, nach Abzug ihres Gesammtsäuregehaltes, im Minimum noch 10/0, im Durchschnitt 1,280/0 Extract enthalten müssen, um als ächte, unverfälschte Weine gelten zu können; Rothweine aber müssen als Minimum 1,2%, im Durchschnitt 1,55 reinen Extract enthalten.

Hätte demnach ein Wein bei der Analyse 2 % Extract und 9 Promille Säuregehalt ergeben, so enthält er noch 1,1 Extract nach Abzug der Säure und ist demgemäss als unverfälscht zu betrachten, während ein Wein mit 1,7 % Extract und 9 Promille Säure nur 0,8 reinen Extract ergibt und als gewässert zu bezeichnen wäre.

Diese Zahlen sind bis jetzt von keiner Seite widerlegt worden, im Gegentheil haben sie ihre Bestätigung neuester Zeit durch eine ausführliche Arbeit der Herren R. Fresenius und Borgmann erhalten (Fresenius Zeitschrift für analytische Chemie, 1. Heft 1883, S. 56), welche als Minimum des Extractes in weissen und rothen Pfälzer- und französischen Weinen, nach Abzug der Säure sogar 1,15%, als Maximum 2,37% und im Durchschnitt 1,66% gefunden haben, obgleich gerade die Pfälzerweine meistens als arm an Extract gehalten werden.

Das gleiche Verhältniss habe ich auch bei zahlreichen schweizerischen Weinen gefunden, über deren Realität kein Zweifel war. Es wäre daher sehr zu wünschen, dass diese Zahlenverhältnisse von allen Weinchemikern bei der Begutachtung der Weine zu Grunde gelegt würden, damit die höchst unangenehmen Widersprüche bei derartigen Analysen vermieden werden.

Digitized by Google

Die Bestimmung des Extractgehaltes geschieht entweder direct durch Eindampsen einer gewogenen Menge Wein auf dem Wasserbad und Austrocknen im Lustbad bei 80 oder 100° C. bis zur constanten Gewichtsabnahme (d. h. bis in gleicher Zeitdauer ein gleichgrosser Gewichtsverlust eintritt) — oder indirect, indem man eine genau gewogene Menge Wein auf dem Wasserbad zur Hälste verdampst, um den Alkohol zu entsernen, dann wieder das frühere Gewicht des Weines durch destillirtes Wasser herstellt und das specifische Gewicht desselben im Picnometer bei 15° C. ermittelt.

Die Methode des Austrocknens bei 100° hat den Nachtheil, dass dabei schon etwas *Glycerin* aus dem Extract entweicht und bei längerm Austrocknen auch die übrigen Bestandtheile Zersetzungen erleiden, so dass man zu keiner Gewichtsconstanz des Extractes gelangt. Besser ist die Temperatur von 80°, bei welcher noch kein *Glycerin* entweicht, doch braucht es dann viel längere Zeit.

Da nun die verschiedenen Chemiker bald bei 80°, bald bei 100° oder noch höhern Graden die Extractbestimmungen vorgenommen haben, so sind daraus grosse und unangenehme Differenzen erwachsen, welche bei der indirecten Methode weniger vorkommen.

Immerhin bleibt es eine bedenkliche Sache, dass bei dieser Methode erst die vierte Decimalstelle den Ausschlag gibt, wobei Differenzen von ½10 Milligramm des specifischen Gewichtes noch 0,02 Gramm Extract mehr oder weniger ergeben. Auch muss die Ausführung dieser Methode mit aller Exactität geschehen, wenn sie nicht falsche Resultate haben soll, denn nur zu häufig passirt es, dass zwei Versuche mit dem gleichen Wein zwei verschiedene specifische Gewichte ergeben. Namentlich muss das Verdampfen des Weines auf dem Wasserbad unter stetem Umrühren und höchstens bei einer Temperatur von 75° C. geschehen, damit sich keine Weinbestandtheile an den Wandungen des Gefässes ansetzen und unlöslich werden.

Zu Berechnungen des Extractgehaltes aus dem specifischen Gewicht des entgeisteten Weines sind von *Hager*, *Skalweit* und *Schultze* Tabellen entworfen worden, welche jedoch unter sich auch wieder um 0,16 % beim niedersten und 0,54 % beim höchsten Extractgehalt differiren.

Die beiden erstern Tabellen sind speciell für Wein berechnet, die Tabelle von *Schultze* mehr für Bier. Resultate, die dem bei 100° getrockneten Extract am meisten entsprechen, erhält man, wenn man das Mittel zwischen den Zahlen von *Hager* und *Schultze* nimmt.

Dagegen gibt die Hager'sche Tabelle bei normalen Weinen fast genau dieselben Zahlen, wie bei der weiter unten folgenden directen Methode der rheinischen Chemiker. Enthält jedoch ein Wein noch unvergohrenen Zucker oder unvergährbare Kartoffelzuckerbestandtheile, so erhält man nach dieser Tabelle etwas mehr, bei erheblichen Mengen von Glycerin aber etwas weniger Extract als auf direktem Weg. (E. Geissler.)

Tabellen von Hager und Schultze.

Hager	Spec. Gew.	Schultze	Hager	Spec. Gew.	Schultze	Hager	Spec.	Schultze	Hager	Spec. Gew.	Schultze
0,84	1,0038	1,00	1,39	1,0063	1,64	1,94	1,0088	2,28	2,48	1,0113	2,92
0,86	1,0039	1,02	1,42	1,0064	1,67	1,96	1,0089	2,30	2,50	1,0114	2,94
0,88	1,0040	1,05	1,44	1,0065	1,69	1,98	1,0090	2,33	2,52	1,0115	2,97
0,90	1,0041	1,08	1,46	1,0066	1,72	2,00	1,0091	2,35	2,54	1,0116	2,99
0,92	1,0042	1,10	1,48	1,0067	1,74	2,03	1,0092	2,38	2,57	1,0117	3,02
0,94	1,0043	1,13	1,50	1,0068	1,77	2,05	1,0093	2,41	2,59	1,0118	3,05
0,96	1,0044	1,15	1,52	1,0069	1,79	2,07	1,0094	2,43	2,61	1,0119	3,07
0,98	1,0045	1,18	1,55	1,0070	1,82	2,09	1,0095	2,46	2,64	1,0120	3,10
1,00	1,0046	1,21	1,57	1,0071	1,84	2,11	1,0096	2,48	2,66	1,0121	3,12
1,02	1,0047	1,23	1,59	1,0072	1,87	2,14	1,0097	2,51	2,68	1,0122	3,15
1,04	1,0048	1,26	1,61	1,0073	1,90	2,16	1,0098	2,53	2,70	1,0123	3,17
1,06	1,0049	1,29	1,64	1,0074	1,92	2,18	1,0099	2,56	2,72	1,0124	3 20
1,08	1,0050	1,31	1,66	1,0075	1,95	2,21	1,0100	2,58	2,75	1,0125	3,23
1,10	1,0051	1,34	1,68	1,0076	1,97	2,23	1,0101	2.61	2.77	1,0126	3 25
1,12	1,0052	1,36	1,70	1,0077	2,00	2,25	1,0102	2,64	2,79	1,0127	3,28
1,15	1,0053	1,39	1,72	1,0078	2,02	2,27	1,0103	2,66	2,82	1,0128	3,30
1,17	1,0054	1,41	1,75	1,0079	2,05	2.30	1,0104	2,69	2,84	1,0129	3 33
1,19	1,0055	1,44	1,77	1,0080	2,07	2,32	1,0105	2,71	3,86	1,6130	3,35
1,22	1,0056	1,46	1,79	1,0081	2,10	2,34	1,0106	2,74	2,88	1,0131	3 38
1,25	1,0057	1,49	1,82	1,0082	2,12	2,36	1,0107	2,76	2,90	1,0132	3,41
1,27	1,0058	1,51	1,84	1,0083	2,15	2,38	1,0108	2,79	2,92	1,0133	3,43
1,30	1,0059	1,54	1,86	1,0084	2,17	2,40	1,0109	2,82	2,94	1,0134	3,46
1,32	1,0060	1,56	1,88	1,0085	2,20	2,42	1,0110	2,84	2,96	1,0135	3,48
1,34	1,0061	1,59	1,90	1,0086	2,23	2,44	1,0111	2,87	2,98	1,0136	3,51
1,37	1,0062	1,62	1,92	1,0087	2,25	2,46	1,0112	2,89	3,00	1,0137	3,54

Das spec. Gew. steigt oder vermindert sich bei je 10 C. um 0,00024.

Um auch den Differenzen zwischen beiden Tabellen zu entgehen, würde ich es für das Richtigste halten, den Extractgehalt als solchen in der Analyse gar nicht anzugeben, sondern nur das bei 15° C. gefundene specifische Gewicht des entgeisteten Weines.

Die Commission der rheinischen Chemiker hat jedoch die indirekte Bestimmungsmethode des Extractgehaltes der Weine wieder verworfen und empfiehlt dafür die folgende: Rh. Ch. 1. Unter Extract versteht man den glycerinhaltigen Rückstand des Weines.

2. Derselbe wird, wie folgt, bestimmt:

50 CC. Wein, bei 150 C. gemessen, werden auf einmal in eine flache Platinschale von nur etwas über 50 CC. Rauminhalt (Normalform von Heräus in Hanau, oder Gold- und Silberscheideanstalt in Frankfurt a/M. zu beziehen) gegeben, die Schale im Porzellanring von entsprechendem Durchmesser auf ein flott wirkendes Wasserbad gebracht und eine Stunde lang darin erhalten. Weiteres 3 stündiges Trocknen in einem allseitig von kochendem Wasser umspülten Trockenschrank und Wägen nach dem Erkalten über Schwefelsäure beendigt die Operation.

Diese Methode bietet in der Ausführung keine Schwierigkeiten und kann daher auch keine grossen Differenzen bei den verschiedenen Analytikern hervorrusen. Auch gibt die Beschaffenheit des Extractes nach 3 stündigem Trocknen passende Fingerzeige über allenfallsigen Zusatz von Glycerin, da der Extract alsdann noch nicht trocken, sondern noch klebrig ist. Schliesslich erhält man auf diese Weise auch gleich das nöthige Material zur Aschenbestimmung. Anderseits verflüchtigt sich aber auch bei dieser Methode etwas Glycerin, doch beträgt dies nach Fresenius höchstens 0,014—0,020 Procent und kann soviel dem Extract wieder zugerechnet werden.

Zu bedauern ist es dagegen, dass diese Methode etwas kostspielig ist, denn um das Wasser in einem Trockenkasten von so grossen Dimensionen zum Kochen zu bringen, braucht es gut 2 Stunden Zeit und ferner 3 Stunden, um es im Kochen zu erhalten, folglich 5 Stunden Gas in nicht geringer Menge!

Mir will es immer scheinen, dass die einfachste und kürzeste Methode der Extractbestimmung diejenige ist, 10 CC. Wein, oder kürzer 5 CC. Rückstand aus dem Salleron-Apparat, auf einem kleinen, flachen Porzellantellerchen bei 80° C. im Trockenschrank so lange einzutrocknen, bis sich der Extract ganz trocken anfühlt und zwischen 2 Wägungen innert ¹/₄ Stunde Zeitraum kein grösserer Gewichtsverlust als 1 Milligramm mehr eintritt.

Hierbei kann man allenfallsigen Glycerinzusatz durch das längere Weichbleiben des Extractes ebenso gut bemerken wie bei grössern Mengen; ferner braucht es wegen der dünnen Extractschicht nicht so viel Zeit und Gas, und schliesslich kann man das Porzellantellerchen sammt Extract ganz genau wägen, da letzterer in 10 CC. Wein meistens nur 0,15—0,20 Gramm beträgt.

Bei der Bestimmung des Extractes nach der einen oder andern Methode darf man jedoch nicht übersehen, dass der Wein die normale Menge und selbst mehr enthalten und doch verfälscht sein kann. Ein grösserer Gehalt an unvergohrenem Trauben- oder Rohrzucker als der gewöhnliche von 0,1 % vergrössert den Extractgehalt auch und desshalb ist die Bestimmung des Zuckergehaltes nothwendig (vde. S. 108).

Ferner haben die gegypsten Weine stets mehr Extractgehalt, da durch das Gypsen die ursprünglich im Wein befindlichen 2-3 Gramm Weinstein in ca. 6 Gramm schwefelsaures Kali und freie Weinsäure umgesetzt werden, zu denen noch 0,25 Gramm Gyps kommen, so dass sich der Extractgehalt in solchen Weinen um 3-4 Gramm pr. Liter erhöht.

6. Bestimmung der mineralischen Bestandtheile.

Diese erfolgt durch langsames Einäschern des Extractes aus 50 bis 100 CC. Wein in einer tarirten Platinschale bei gewöhnlicher Rothgluth. Die Asche brennt sich wegen ihres Gehaltes an *Phosphorsäure* nur schwer weiss; man gelangt am schnellsten zum Ziel, wenn man die graue Asche wiederholt mit einem Pistill zerreibt und mit Wasser beseuchtet wieder glüht. Ein Bestreuen derselben mit *Ammoniumnitrat* ist nicht nöthig und auch nicht besonders zu empsehlen.

Im Durchschnitt beträgt der Aschengehalt ½10 des Extractgehaltes, doch haben die Herren *Fresenius* und *Borgmann* (Zeitschrift für analyt. Chemie 1. Heft 1883, S. 56), auch Wein mit ½8—½16tel des Extractgehaltes gefunden, Verhältnisse, welche allerdings von dem mittlern Aschengehalt sehr abweichen.

Die Asche jedes natürlichen Weines besteht aus kohlensaurem Kali, da der Weinstein durch das Glühen in solches umgewandelt worden ist; ferner aus Kalk- und Magnesiasalzen, von welchen die letztern überwiegend sind, dann aus Phosphorsäure, welche an die alkalischen Erden gebunden ist, Spuren von Schwefelsäure, Chlor, Eisen, Mangan und Thonerde.

Eine detaillirte Analyse sämmtlicher Aschenbestandtheile ist nur in seltenen Fällen nöthig, obgleich es immer noch Chemiker gibt, die da glauben, mit einer solchen, oft wunderbar schön componirten Analyse auch die Richtigkeit ihres Gutachtens zu bekräftigen, während sie gewöhnlich gar nicht im Falle sind, die gefundenen Zahlen im Gutachten verwerthen zu können.

Dagegen gibt uns der Gesammtgehalt an Asche, sowie die Menge gewisser einzelner Bestandtheile oft allein schon genügende Auskunft über allenfallsige Zusätze und Verfälschungen des Weines.

So enthalten alle natürlichen weissen und rothen Weine eine gewisse Menge *Phosphorsäure*, während solche in Kunstweinen (ohne Traubensaft) nicht vorkommt, wenn sie nicht absichtlich zugesetzt worden ist.

Die Menge des Gypses, resp. der Schwefelsäure in der Asche gibt uns Auskunft über gegypste Weine und ein grösserer Chlorgehalt über Wasser- oder Kochsalzzusatz. Thonerde findet sich in natürlichen Weinen nur in Spuren, während gewisse, künstlich gefärbte Weine oft 4—7 Gramm pr. Liter davon enthalten (s. künstliche Farbstoffe).

Normale Weinasche reagirt stets alkalisch, wegen des kohlensauren Kalis, sie wird deshalb, mit einer Säure übergossen, auch immer aufbrausen.

Gegypste Weine hinterlassen eine Asche, die sich von selbst in kurzer Zeit weiss brennt, neutral reagirt und auf Zusatz von Säure nicht aufbraust, weil anstatt des Weinsteins schwefelsaures Kali im Wein war. Chlorbaryum erzeugt daher in der sauren Lösung der Asche einen starken, weissen, in Salpetersäure unlöslichen Niederschlag.

War jedoch, wie es häufig vorkommt, der gegypste Wein mit einem andern natürlichen Wein coupirt, so wird die Asche auch alkalisch reagiren und mit Säuren aufbrausen.

Es ist deshalb die alkalische Reaction und das Aufbrausen mit Säuren noch kein Beweis für die natürliche Beschaffenheit eines Weines, dagegen ist die neutrale Reaction und das Nichtaufbrausen ein Beweis für gegypsten Wein.

(Ueber den directen Nachweis des Gypses im Wein s. folgendes Kapitel.)

Man hat bisher geglaubt, einen grössern Kalkgehalt des Weines auf Rechnung von zugesetztem Brunnenwasser setzen zu müssen, doch hat R. Kaiser nachgewiesen, dass derselbe in jungen Weinen am grössten ist, in alten dagegen, durch entstandenen weinsauren Kalk abnimmt, während Magnesiasalze in Lösung bleiben.

In den meisten natürlichen Weinen ist der Magnesiagehalt grösser als der Kalkgehalt und zwar um so grösser, je reicher der Wein an Phosphorsäure ist. Als Minimum beträgt der Gehalt an Magnesia in leichten, weissen Weinen 0,10 Gramm pr. Liter, in bessern Weinen 0,18—0,22 und in Malaga 0,36—0,40 Gramm pr. Liter, der Kalkgehalt aber schwankt zwischen 0,06—0,12 (R. Kaiser).

Die Bestimmung beider alkalischer Erden ist nur dann nöthig, wenn die Frage zu beantworten ist, ob ein Wein mit *Marmor* oder *gebrannter Magnesia* entsäuert worden ist. Liegt aber ein gegypster Wein vor, so kann der Kalkgehalt keinen sichern Anhaltepunct geben, weil derselbe als weinsaures Salz abgeschieden worden ist.

Alle natürlichen Weine enthalten ferner *Phosphorsäure*, während in Kunstweinen (ohne Traubensaft) keine vorhanden ist, vorausgesetzt, dass solche nicht absichtlich zugesetzt worden ist.

Man hat bisher geglaubt, dass die Menge derselben in Weissweinen ca. 0,15—16 Gramm, in Rothweinen ca. 0,30—0,33 Gramm pr. Liter betrage. Doch haben neuere Untersuchungen von Fresenius und Borgmann, sowie von Dr. J. Moritz in Griesenheim (Chemiker-Zeitung Nr. 17, 1883) gezeigt, dass der Phosphorsäuregehalt in reinen weissen und rothen Weinen viel grössern Schwankungen unterworfen ist, so dass es noch weiterer, zahlreicher Untersuchungen bedarf, bis man mit einiger Sicherheit gewisse Grenzzahlen dafür aufstellen kann. Immerhin bewegen sich auch die von Moritz untersuchten 25 verschiedenen Rhein- und Moselweine zwischen 0,14—0,31 Gramm, bei Fresenius und Borgmann dagegen zwischen 0,23—0,65 Gramm pr. Liter.

Zur Bestimmung der Phosphorsäure wird die Asche von 100 CC. Wein in verdünnter Salpetersäure gelöst, der Kalk durch oxalsaures Ammon vollständig gefällt, gut ausgewaschen und das Filtrat mit Magnesiamixtur (Reagentien) im Ueberschuss versetzt. Nach 12 Stunden wird der gesammelte, mit ammoniakhaltigem Wasser gut ausgewaschene Niederschlag getrocknet, geglüht und gewogen.

10 Theile der entstandenen pyrophosphorsauren Magnesia entsprechen 6,4 wasserfreier Phosphorsaure und diese mit 10 multiplicirt ergeben den Gehalt derselben in 1 Liter Wein.

Volumetrisch bestimmt man die Phosphorsäure, wenn man obigen gut ausgewaschenen, noch feuchten Niederschlag von phosphorsaurer Ammoniakmagnesia in etwas Essigsäure auflöst und so lange mit titrirter Uranlösung (Reagentien) versetzt, bis I Tropsen der Flüssigkeit auf einer Porzellansläche mit I Tropsen Ferrocyankalium zusammengebracht, eine schwachrothe Färbung zeigt.

Jeder verbrauchter CC. *Uranlösung* entspricht 5 Milligramm wasserfreier *Phosphorsäure* in 100 CC. Wein.

In weissen Weinen kann man die Phosphorsäure auch direct mit Uranlösung bestimmen, doch fallen die Resultate nicht so genau aus wie in der Asche.

Das Verhältniss zwischen Magnesia und Phosphorsäure beträgt nach Kayser 6:10, nach Fresenius und Borgmann 4,93:10.

Zur Bestimmung der Thonerde feuchtet man die Asche aus 100 CC. Wein mit einigen Tropfen Salpetersäure an, trocknet ein und glüht schwach. Dann digerirt man wiederholt den Glührückstand einige Stunden mit verdünnter Aetskalilauge, filtrirt und versetzt das Filtrat in einem Becherglas mit Chlorammonium im Ueberschuss, wobei sich Thonerdehydrat ausscheidet.

Nach wiederholtem Decantiren im Becherglas mit warmem Wasser wird alsdann die *Thonerde* auf dem Filter noch vollständig ausgewaschen, getrocknet, geglüht und gewogen.

I Theil *Thonerde* entspricht 9,25 Theilen krystallisirtem Kalialaun, welche mit 10 multiplicirt den Alaungehalt in I Liter Wein ergeben.

Hierbei ist jedoch nicht zu übersehen, dass kleine Mengen von Thonerde in jedem Wein vorkommen, doch übersteigen sie 0,01 Procent nicht.

Auf einen nicht in die Weinasche gehörigen Bestandtheil hat Prof. Dr. Nessler aufmerksam gemacht, das Kochsalz, welches häufig bei Weinfälschungen in grössern Mengen hineingelangt, sei es durch das zugesetzte Brunnenwasser, sei es absichtlich, um den Aschengehalt des Weines wieder auf die normale Menge zu bringen.

Der Chlorgehalt natürlicher Weine schwankt nur zwischen 2—5 Milligramm in 100 CC. Wein, während derselbe in verfälschten Weinen, nach Nessler, oft bis zu 30 Milligramm und der Kochsalzgehalt bis zu 50 Milligramm in gleicher Menge gefunden worden ist.

Die Bestimmung des Chlorgehaltes geschieht nach den auf Seite 72/73 (Trinkwasser) angegebenen Methoden.

- Rh. Ch. 1. Mineralsubstanzen sind die unverbrennlichen, vollständig kohlenfreien Bestandtheile des Weines, die man durch Einäschern des Extractes, bei schwacher Rothgluth, unter Anwendung eines über die Schale gelegten Platinbleches, erhält.
 - Die Anwendung von Ammoniumnitrat zur vollständigen Einäscherung schwer verbrennlicher Rückstände ist unstatthaft. Dagegen ist:
 - in solchen Fällen wiederholtes Befeuchten mit Wasser und Eindampfen zur Trockne empfehlenswerth.
 - 4. Die Herstellung von Schwefelsäure-Aschen (Ulbricht's Methode) ist bei Weinen auszuschliessen, bei Mosten event. anwendbar.

- 5. Die Bezeichnung "Asche" ist fürderhin auszuschliessen und statt dessen die Bezeichnung "Mineralbestandtheile" zu gebrauchen.
- 6. Die Ermittlung der Reaction der Mineralbestandtheile ist wünschenswerth.
- Die Bestimmung des Chlorgehaltes ist bei Wein mit schwer weissbrennbaren und leicht schmelzbaren Aschen vorzunehmen.
- Dieselbe geschieht titrimetrisch mit 1/10 Normalsilberlösung und chromsaurem Kali nach dem Neutralisiren des Weines mit kohlensaurem Kalk.
- Bei kranken Weinen ist die Probe ähnlich, wie bei der Schwefelsäurebestimmung, mit Kalkmilch zu behandeln (vde. S. 107).
- Als Methode der Bestimmung der Phosphorsäure ist der Molybdän-Methode der Vorzug zu geben.
- Es soll die Bestimmung derselben im Wein derartig ausgeführt werden, dass 200 CC. desselben, mit Salpetersäure und Brom behandelt, eine halbe Stunde erhitzt und dann mit Molybdänlösung zu fällen sind.

7. Bestimmung des Gypses und Erkennung freier Schwefelsäure im Wein.

Fast jeder Wein enthält geringe Mengen schwefelsaurer Salze aus dem Erdreich, es bildet sich aber auch beim Schwefeln der Weine in den Fässern durch Oxydation etwas freie Schwefelsäure, so dass man fast immer eine schwache Reaction mit Chlorbaryum erhält.

Man hat aber auch schon gewöhnliche Schwefelsäure strafbarer Weise anstatt Weinsäure zu Kunstweinen genommen.

Wie wir ferner schon früher gesehen haben, so kommen durch das Gypsen der Weine durch Zersetzung des Weinsteins bis zu 7 Gramm schwefelsaures Kali in dieselben, während in natürlichen Weinen nur 0,25—0,50 schwefelsaure Salze pr. Liter enthalten sind.

Ueber den natürlichen Gehalt an Schwefelsäure in den Weinen ist in den letzten Jahren viel geschrieben worden und oft genug sind wohl bei diesen Untersuchungen auch Weine mit unterlaufen, die entweder wirklich schon geschwefelt waren, oder doch aus geschwefelten Fässern Säure aufgenommen hatten. Nach Fresenius soll natürlicher Wein nicht mehr als 0,04 % Schwefelsäure (SO3) enthalten, nach Nessler bis zu 0,06 % und dies scheint in der That die höchste Menge zu sein, da selbst Weine auf gypsreichem Boden gewachsen, nur 0,042 %

enthielten (Hadelich und Biltz, Repertor. f. analyt. Chemie, Nr. 7 und 11, 1881).

Ebenso hat man viel darüber geschrieben, ob durch das Gypsen des Mostes saures oder neutrales schwefelsaures Kalium entstehe, was natürlich für die Berechnung der SO³ von Wichtigkeit ist.

Aus einem Gutachten «über die Zulässigkeit gegypster Weine», welches Prof. M. Nencki in Bern der Regierung dieses Kantons abzugeben hatte (Separatabdruck aus dem Journal f. praktische Chemie, Band 25, 1882, Seite 284) scheint das Richtige darüber zu sein, dass sich neutrales schwefelsaures Kali bildet, welches aber durch die freien Säuren in saures Salz umgewandelt wird. Letzteres wird jedoch schon durch 10% Alkohol fast vollständig in neutrales Salz und freie Schwefelsäure zerlegt, welche allmählig mit dem Alkohol Aethylschwefelsäure bildet. Die meisten alkoholärmern Weine werden demnach eine Mischung beider Salze enthalten.

Durch das Gypsen fertiger Weine (welches übrigens wohl selten vorkommt) wird der Gehalt an schwefelsaurem Kali relativ geringer, da der grösste Theil des Weinsteins bereits abgeschieden und nicht mehr mit dem Gyps in Wechselwirkung treten kann. Letzterer bleibt dagegen im Wein theilweise gelöst, so dass solche Weine mehr Kalk enthalten.

Bei der Unsicherheit über die Berechnung der Schwefelsäure aus den beiden Kaliumverbindungen neigen sich viele Analytiker jetzt dahin, nicht das schwefelsaure Kali, sondern die Schwefelsäure direct als SO³ zu bestimmen. Dies ist auch das allein Richtige, denn schliesslich ist es gleich, ob ein grösserer Schwefelsäuregehalt vom Gyps oder von andern Ursachen herstammt, er soll überhaupt nicht im Wein sein.

Bei Beurtheilung eines gegypsten Weines in Bezug auf Gesundheitsschädlichkeit sollte übrigens nicht nur der Gehalt an Schwefelsäure in Betracht kommen, sondern auch der an noch vorhandenem Weinstein. Jeder gegypste Wein, der nicht einmal das Minimum an Weinstein mehr enthält, sollte als anormal und gesundheitsschädlich betrachtet werden.

Gegypste Weine erkennt man daran, dass dieselben mit einigen Tropfen Salzsäure versetzt, mit Chlorbaryum einen starken Niederschlag geben. Natürliche Weine geben nur eine schwache Trübung.

Man bestimmt den Gyps, resp. das schwefelsaure Kalium, wenn man 100 CC. Wein mit einigen Tropfen Salzsäure ansäuert, erwärmt und so lange heisse Chlorbaryumlösung zusetzt als noch eine Trübung entseht. Fällt man kalt, so geht der feine Mederschlag von schwefelsaurem Baryt mit durch das Filter.

Der Niederschlag wird abfiltrirt, mit heissem Wasser gut ausgewaschen, getrocknet und schwach geglüht.

100 Theile desselben entsprechen 74,68 neutralem schweselsaurem Kali, oder 34,33 wasserfreier Schweselsäure.

Rothe Weine müssen vorher mit Wasser stark verdünnt werden, um den Farbstoff nicht mit zu fällen.

Eine kurze und praktische Methode zur Bestimmung der Schwefelsäure-Menge hat Dr. Geissler in Dresden, nach dem Vorgang von Marty, gegeben.

50 CC. angesäuerter Wein werden mit 5 CC. Chlorbaryumlösung (15,25 kryst. Chlorbaryum in 1 Liter Wasser) versetzt. Entsteht in einer abfiltrirten Probe auf Zusatz von Chlorbaryum kein neuer Niederschlag, so enthielt der Wein weniger wie 0,05 % Schweselsäure und eine weitere quantitative Bestimmung ist unnöthig.

Um freie Schwefelsäure im Wein zu erkennen, verfahre man nach Nessler folgendermassen:

Einen Streisen Fliesspapier von ungesähr 20 Centimeter Länge hängt man so auf, dass das untere Ende in den zu untersuchenden Wein taucht, in welchem man ein erbsengrosses Stückchen Zucker (pro Trinkglas voll Wein) aufgelösst hat. — Nach 12 Stunden wird das nasse Papier bei 1000 C. getrocknet. Bei einem Gehalt von freier Schweselsäure wird alsdann das Papier am obern Rande der aufgestiegenen Flüssigkeit schwarz und brüchig erscheinen.

- Rh. Ch. 1. Die Bestimmung der Schwefelsäure hat im Wein direct nach dem Ansäuern mit Salzsäure durch Chlorbaryum zu geschehen.
 - Bei kranken Weinen ist Weigelt's Methode anzuwenden: 100 CC. Wein werden
 mit Kalkmilch bis zur alkalischen Reaction versetzt, auf 200 CC. aufgefüllt,
 filtrirt und 50 CC. davon mit Chlorbaryum in der Kälte gefällt.
 - 3. Die Schwefelsäure ist sowohl als $S0^3$, sowie auch als neutrales schwefelsaures Kali anzugeben.
 - 4. Auf den Nachweis freier Schwefelsäure ist zu verzichten.

Neuester Zeit ist man in Frankreich dahin gekommen, die gegypsten Weine durch Chlorbaryum wieder zu «deplatriren».

Es ist einleuchtend, dass dadurch das Uebel nur schlimmer gemacht wird, da sich nicht nur schwefelsaurer, sondern auch weinsteinsaurer Baryt bildet, welch letzterer im Wein aufgelöst bleibt.

Gegen diese Deplatrages sollte von Seiten der Behörden mit aller Energie eingeschritten werden!

Durch Zusatz von verdünnter Schwefelsäure zum Wein lässt sich das aufgelöste Barytsalz sofort nachweisen.

8. Bestimmung des Zuckergehaltes und Nachweis von künstlichem Traubenzucker.

Jeder vergohrene Wein enthält noch geringe Mengen unzersetzten Traubenzuckers, der meistens ¹/₂ — 2 Gramm pr. Liter beträgt und 4 Gramm nicht übersteigt. Neue Weine dagegen enthalten oft die doppelte Menge und mehr.

Man findet den Traubenzucker, wenn man in einem Reagenzglas etwas Wein mit gleichviel Wasser verdünnt, so viel alkalische Kupferlösung zusetzt, dass der Wein schwach blau gefärbt erscheint und zum Kochen erhitzt. Es bilden sich dabei gelbrothe Wolken, die bald die ganze Flüssigkeit färben und zuletzt ein gelbrothes oder ziegelrothes Pulver von Kupferoxydul abscheiden, welches der Traubenzucker aus dem Kupferoxyd reducirt hat. Ist dieser Absatz nicht bedeutend und bedeckt er nur den gewölbten Boden des Reagenzglases, so ist eine weitere quantitative Bestimmung des Traubenzuckers unnöthig, denn der Wein enthält nur die gewöhnliche Menge desselben; andernfalls verfährt man folgendermassen:

In einer geeigneten Porzellanschale erhitzt man 10 CC. alkalische Kupferlösung, die vorher mit der 3—4fachen Menge Wasser verdünnt worden ist, zum Kochen und tröpfelt während des ununterbrochenen Kochens so lange aus einer Bürette kleine Mengen Wein hinzu, bis die über dem rothen Niederschlag stehende blaue Flüssigkeit ganz farblos geworden ist. Die Endreaction erfährt man sicherer durch Prüfung mit Ferrocyankalium (siehe condens. Milch Seite 48).

Da 0,05 Gramm Traubenzucker 10 CC. von obiger Kupferlösung zersetzen, so muss die verbrauchte Menge Wein gerade so viel Zucker enthalten haben.

Wein. 109

Haben wir also 25 CC. Wein verbraucht, so finden wir den Gehalt pr. Liter nach folgender Rechnung:

25:0,05 = 1000: x = 2,0 Gramm Traubenzucker.

Stark rothe Weine müssen vorher durch Digeriren mit Thierkohle entfärbt werden, da man in ihnen die Reaction sonst nicht erkennen würde. — Sehr süss schmeckende Weine werden vorher mit dem 5 fachen Wasser verdünnt und die verbrauchten CC. Wein mit 5 dividirt.

Man findet mitunter Weine, die sehr süss schmecken und doch keinen grösseren Gehalt an Traubenzucker ergeben. Solche Weine sind nach der Gährung mit Rohrzucker (oder Glycerin) versetzt worden, der also nicht in Traubenzucker umgeändert worden ist und daher mit der Kupferlösung nicht direkt bestimmt werden kann. Es sind dies hauptsächlich die veredelten Weine oder reine Kunstweine.

Man muss dann eine bestimmte Menge Wein mit etwas verdünnter Salzsäure ¹/₂ Stunde lang kochen, wodurch die Umsetzung in Traubenzucker erfolgt, durch Zusatz von Wasser das frühere Volumen wieder herstellen, mit Soda etwas alkalisch machen und dann den Gesammtzuckergehalt wie früher ermitteln. Nach Abzug des ursprünglich erhaltenen Traubenzuckers findet man den Rohrzuckergehalt nach der Proportion: 100 Traubenzucker = 95 Rohrzucker.

Ganz genaue Resultate gibt diese Methode nicht, da durch längeres Kochen der Flüssigkeit auch ein Theil des Rohrzuckers in Traubenzucker übergeführt und durch Fehling'sche Lösung mit reducirt wird.

Besser ist daher bei Gegenwart von Rohrzucker die Sachsse'sche Lösung, modificirt von Heinrich (18 Gramm Quecksilberjodid, 25 Gramm Jodkalium und 10 Gramm Aetzkali auf 1 Liter Flüssigkeit), welche auf Rohrzucker nicht reagirt.

Man bringt diese Sachsse'sche Lösung zum fortwährenden Sieden und lässt die Zuckerlösung zufliessen, bis ein herausgenommener und auf Fliesspapier gebrachter Tropfen, durch einen Tropfen Schwefelammonium als Indicator, welcher an einem Glasstab etwa ½ Minute lang dicht über den Fleck gehalten nicht mehr grau von unzersetztem Jodquecksilber gefärbt wird. 40 CC. der Sachsse'schen Lösung enthalten 0,72 Jodquecksilber und entsprechen 0,1342 Traubenzucker.

Ein gemessener Theil des Weines wird hierauf mit verdünnter Salzsäure wie oben invertirt, mit Fehling'scher Lösung titrirt und vom gesammten Traubenzuckergehalt der durch Sachsse'sche Lösung zuerst erhaltene Traubenzucker abgezogen. Nach Umrechnung des Traubenzuckers in Rohrzucker verbleibt der letztere als Rest.

Polarisation.

Da in der Kunstweinfabrikation häufig der gewöhnliche Stärkezucker (Kartoffelzucker, künstlicher Traubenzucker) verwendet wird, so handelt es sich oft darum, denselben nachzuweisen, um so mehr als derselbe nie rein, sondern 18—25 % einer Substanz enthält, welche ein Zwischenglied zwischen Dextrin und Zucker bildet (Amylin), nicht gährungsfähig ist und im Wein aufgelöst bleibt. Dieser Substanz im Wein hat man bisher gesundheitsschädliche Folgen (Kopfschmerzen, Magenbeschwerden u. dergl.) zugeschrieben, während von anderer Seite dieselben bestritten werden und nachgewiesen wird, dass wir die gleichen Substanzen im Bier ohne allen Nachtheil geniessen.

Bringt man eine Lösung von künstlichem Traubenzucker in einen Polarisationsapparat, so findet eine starke Drehung nach *rechts* statt, während der natürliche Traubenzucker eine solche nach *links* zeigt.

Dieses verschiedene Verhalten des natürlichen und künstlichen Traubenzuckers hat Prof. Neubauer in Wiesbaden benutzt, um reinen Naturwein von einem mit künstlichem Traubenzucker bereiteten vermittelts des Polarisationsapparates zu unterscheiden, und die erhaltenen Resultate sind auch so günstig ausgefallen, dass es jetzt nicht mehr schwierig ist, solche Weine mit Sicherheit zu erkennen.

In Bezug auf die genaue Art der Ausführung verweisen wir auf die jedem Polarisationsapparat beigegebene Gebrauchsanweisung*) und bemerken hier nur, dass der zu prüfende Wein vollkommen klar und farblos sein muss.

Nicht stark gefärbte weisse Weine kann man meistens durch Filtriren derselben klar genug machen und direct in den Polarisationsapparat bringen, stark gelb gefärbte Weine und namentlich alle Rothweine müssen vorerst durch Eindampsen vom Alkohol befreit, mit

^{*)} Hermann & Pfister in Bern liefern Wild'sche Polaristrobrometer in 2 Grössen, Dr. Steeg & Reuter in Homburg v. d. H. einen kleinen optischen Weinprober, der sehr empfehlenswerth ist.

Wein.

destillirtem Wasser wieder auf das frühere Volumen gebracht und mit Bleiessig und Thierkohle entfärbt werden. Man versetzt daher 100 CC. entgeisteten Wein mit 10 CC. Bleiessig (welcher einen durch Thierkohle allein oft nicht zu entfernenden gelben Farbstoff niederschlägt) und dann mit einer zur Entfärbung genügenden Menge reiner, ausgewaschener Thierkohle.

Der filtrirte Wein wird alsdann in das 200 Mm. lange Rohr des Apparates gebracht und die Drehung abgelesen.

Reine natürliche Weine zeigen dabei keine oder nur eine schwache Rechtsdrehung von 0,1-0,3° im Wild schen Apparat.

Dagegen sind Weine mit 0,4—0,6 Rechtsdrehung als verdächtig zu betrachten und müssen deshalb concentrirt werden, um grössere Differenzen in der Rechtsdrehung bemerkbar zn machen.

Man verdampst alsdann 200 — 300 CC. Wein bis zum Herauskrystallisiren der Salze, verdünnt den Rückstand mit Wasser zu 50 CC. und behandelt mit Bleiessig und Thierkohle.

Alle Weine werden alsdann im Apparat eine Rechtsdrehung von 0,5—2° zeigen, die mit Stärkezucker versetzten jedoch eine grössere von 3,5—11,5°. — Um die rechtsdrehende Substanz im Wein zu isoliren, hat *Neubauer* ein ausführliches Verfahren angegeben, dieselbe mit *Alkohol* und *Acther* auszufällen, in Wasser zu lösen und wiederum im Apparat zu beobachten.

Reine Weine drehen alsdann nur 00 oder höchstens bis zu 0,50, mit Stärkezucker versetzte von 1,—11,50.

Da dieses Verfahren jedoch etwas umständlich ist, so hat Prof. Nessler dasselbe vereinfacht:

Ein Wein der direct über 0,3° im Wild'schen Polaristrobometer rechts dreht, wird zur Syrupdicke verdampft, unter Umrühren mit 90 procentigem Weingeist vermischt, bis kein Niederschlag mehr entsteht und einige Stunden der Ruhe überlassen. Dann giesst man die klar gewordene Flüssigkeit vom klebrigen Niederschlag ab, dampft sie bis auf 50 CC. ein und entfärbt mit Thierkohle.

Wenn sich alsdann im Wild'schen Apparat eine grössere Rechtsdrehung des Weines als 0,5° zeigt, so ist derselbe mit Stärkezucker gallisirt worden, meistens findet jedoch, wegen der grössern Concentration des Weines, eine Drehung von mehrern Graden statt. — Sehr

zuckerreiche Weine, sowie die mit Rohrzucker gallisirten zeigen eine schwache Linksdrehung, ebenso ganz vergohrene Naturweine.

- Rh. Ch. 1. Die Bestimmung des Zuckers kann sowohl mit Fehling'scher, als auch mit Knapp'scher Lösung erfolgen.
 - Bei schwach drehenden Weinen ist eine Vorprobe derart auszuführen, dass 2 CC. Fehling'scher Lösung in einem Reagenz-Glase zuerst mit 5 CC. Wein erwärmt werden, um zu entscheiden, ob mehr oder weniger als 0,2 % Zucker vorhanden ist.
 - 3. Der Nachweis unvergohrenen Rokrzuckers ist durch Invertion zu führen.
 - Neben der Zuckerprüfung ist stets eine Gummiprüfung durch Alkoholfällung vorzunehmen.
- Rh. Ch. 1. Die Entfärbung des Weines zur Polarisation hat mit Bleiessig zu geschehen.
 - Zum Filtrat des mit Bleiessig gefällten Weines ist ein kleiner Ueberschuss von kohlensaurem Natron zu setzen.
 - 40 CC. Weisswein werden mit 2 CC.,
 - 40 CC. Rothwein werden mit 5 CC. Bleiessig versetzt, also 40 CC. Weinauf 42 resp. 45 CC. gebracht, abfiltrirt und zu 21 CC. Filtrat I CC. gesättigte Lösung von kohlensaurem Natron gebracht.
 - Die Construction des Apparates, sowie die angewandte Rohrlänge ist anzugeben, bezw. auf 200 Mm. des Wild'schen Polaristrobometers zu reduciren.
 - 4. Als mit unvergohrenem Stärkezuckeresten behaftet, wird jede Probe betrachtet, welche nach dem Behandeln mit Bleiessig bei 220 Mm. Rohrlänge mehr als 0,5° nach rechts dreht, sofern dieselbe nach einem Invertirungsversuch das gleiche oder nur ganz schwach verminderte Rechtsdrehungsvermögen zeigt.
 - 5. Weine mit einem Drehungsvermögen von $0.3^{\rm o}-0.5^{\rm o}$ sind nach dem Alkoholverfahren zu behandeln.
 - Stark links drehende Weine müssen einem G\u00e4hrungsversuch unterworfen und dann auf ihr optisches Verhalten gepr\u00fcft werden.

9. Bestimmung des Glycerins.

Das Glycerin entsteht im Wein, gleich der Bernsteinsäure, als Nebenproduct bei der Alkoholgährung und findet sich desshalb auch in allen Weinen und zwar um so mehr, je alkoholreicher die Weine sind.

Pasteur hat schon früher behauptet, dass zwischen dem Alkoholund Glyceringehalt eines Weines ein gewisses, constantes Verhältniss bestehe. Nessler & Barth haben dasselbe zwischen 7—10 % des Alkoholgehaltes angegeben, womit auch Fresenius & Borgmann übereinstimmen, welche als Minimum 7,4 $^{0}/_{0}$, als Maximum 13,8 $^{0}/_{0}$, im Durchschnitt 10,5 $^{0}/_{0}$ Glycerin auf 100 Gewichttheile Alkohol gefunden haben. — Nach Feststellung dieses Verhältnisses wird es jetzt möglich, nicht nur einen scheelisirten Wein mit 1—3 $^{0}/_{0}$ Glyceringehalt zu erkennen, sondern auch einen grösseren Zusatz von Alkohol, da das Glycerin dann nicht mehr im richtigen Verhältniss stehen wird, d. h. wenn es nicht auch noch künstlich zugemischt worden ist!

Im Allgemeinen enthalten geringere Weine 0,2—0,5 %, bessere Weine 0,6—1,5 % Glycerin.

Nach den bisherigen Methoden ist es noch nicht möglich, die ganze Menge des *Glycerins* und vollkommen rein aus dem Wein wieder zu erlangen, da dasselbe theilweise beim Eindampfen verdunstet, theilweise aus dem Weinextract nicht mehr vollständig ausgezogen werden kann, oder anderseits aus zuckerreichen Weinen etwas Zucker aufnimmt, wodurch das Gewicht vermehrt wird.

Die nachfolgenden Methoden ergeben noch die besten Resultate:

1. Nach Prof. Reichardt, verbessert von Neubauer und Borgmann und von den Rheinischen Chemikern detaillirter ausgearbeitet:

100 CC. nicht zuckerhaltiger Wein werden nach dem Entgeisten mit 5 Gramm Aetzkalk oder Magnesia versetzt, zur mässigen Trockne eingedampft und der Trockenrückstand mit 90 % Alkohol in einem Kölbehen ausgekocht. Hierauf wird der Auszug filtrirt und zur Trockne verdampft.

Der jetzt verbleibende Rückstand wird, je nach der Menge, in 10—20 CC. Alkohol absolut. gelöst und darauf mit 15—30 CC. Aether vermischt. Sobald sich die Alkohol-Aetherlösung geklärt hat, giesst man sie von der an der Glaswandung haftenden Fällung ab, verdunstet sie in einem tarirten Opodeldokglas, trocknet und wägt.

Bei zuckerhaltigen Weinen wird diese Methode dahin abgeändert, dass zuerst der Wein in einer Porzellanschale mit etwas Quarzsand fast zur Trockne verdampst wird. Die zurückbleibende syrupartige Masse zieht man dann nach und nach und je nach der Menge des Zuckers mit 100—150 CC. absolutem Alkohol aus und vereinigt die Auszüge in einem Glaskolben. Hierzu fügt man auf I Theil des gebrauchten Alkohol absolut. 11/2 Theile Aether, schüttelt gut durch und lässt die Flüssigkeit so lange ruhig stehen, bis sie ganz klar geworden ist. An dem Boden hat sich der grösste Theil des Zuckers als syrupartige

 $\mathsf{Digitized}\,\mathsf{by}\,Google$

Masse abgesetzt, während das ganze Glycerin in der Aether-Alkohol-Lösung vorhanden ist.

Man giesst die klare Lösung vom Bodensatz ab und spült letztern noch einige Mal mit geringen Mengen von Aether-Alkohol ($1^1/2:1$) ab. Die vereinigten Lösungen destillirt man ab, bringt den Rückstand mit Hülfe von etwas Wasser in eine Porzellanschale und verfährt damit gerade so weiter wie beim eingedampsten, nicht zuckerhaltigen Wein.

2. Nach R. Kayser (Repertor. d. analyt. Chemie, Nr. 23, 1882) mittelst Kupfervitriollösung:

100 CC. Wein werden mit 100,0 CC. Kalilösung (1 Kali : 2 Wasser) versetzt und durch Umschütteln gemischt.

Zu dieser Mischung wird allmälig solange Kupfervitriollösung (im Liter 200 Gramm) zugefügt, und zwar unter kräftigem Umschütteln, als das sich zuerst ausscheidende Kupferoxydhydrat noch gelöst wird. Hierauf wird eine halbe Stunde in einem mit Rückflusskühler versehenen Kolben im Wasserbade (nicht Dampfbade!) erwärmt, und nach dem vollständigen Erkalten noch soviel Kupferlösung unter Umschütteln hinzugefügt, dass im Ganzen 100,0 CC. von letzterer Verwendung finden. Alsdann wird filtrirt, ausgewaschen und das Filtrat auf I Liter gebracht. Im Filtrat befindet sich jetzt eine der im Weine vorhandenen Mengen von Weinsteinsäure und Glycerin entsprechende Menge Kupfer in Lösung, welche in einem nicht zu kleinen Theile desselben (300-400 CC.), am besten auf electrolytischem Wege, bestimmt wird, und zwar nachdem man das Volumen der mit Schwefelsäure angesäuerten Flüssigkeit durch Eindunsten entsprechend verringert Bei der Bestimmung des Kupfers auf electrolytischem Wege ist in diesem Falle die Kupferabscheidung nach Entfernung der kupferfreien Lösung noch einmal in Lösung zu bringen und nochmals abzuscheiden, da die erste Abscheidung stets nicht unbeträchtliche Mengen Kupferoxydul enthält.

Eine Reihe von Versuchen ergab, dass I Gramm Weinsteinsäure 0,151 Gramm Kupfer in alkalischer Lösung zu halten vermag, es ist sonach nach diesem Verhältnisse eine der im Weine gefundenen Weinsteinsäuremenge entsprechende Kupfermenge von der erhaltenen Kupfermenge in Abzug zu bringen, worauf das übrigbleibende Kupfer dem vorhandenen Glycerin entspricht, und zwar I Gramm metallisches Kupfer = 1,834 Gramm Glycerin.

Sonach ergeben sich für eine Berechnung nachstehende Daten:

I Gramm Kupfer = 1,834 Gramm Glycerin
I ,, Weinsteinsäure = 0,151 ,, Kupfer
I ,, Kupfer = 0,62 ,, Weinsteinsäure.

10. Bestimmung des Weinsteins und der freien Weinsäure.

Obgleich die *Menge* des Weinsteins keinen Anhaltepunkt für die Realität des Weines gibt, da er von 1—8 Gramm pr. Liter Wein schwanken kann, so werden doch viele Kunstweine ohne Weinstein und nur mit Weinsteinsäure bereitet, weshalb der Nachweis und die Bestimmung desselben nothwendig ist.

Man kann den Weinsteingehalt aus der Menge des in der Asche enthaltenen kohlensauren Kalis berechnen, da derselbe 4mal mehr beträgt als das Gewicht der Pottasche; doch verfährt man bequemer auf folgende Weise nach der Methode von Bertholet und Fleurier:

10 CC. Wein werden in einem Becherglas mit 50 CC. einer Mischung von gleichem Volumen Aether und Weingeist versetzt und 24 Stunden bei Seite gestellt. Nach dieser Zeit hat sich der Weinstein theils am Boden, theils an den Wandungen des Gefässes so fest abgeschieden, dass die Flüssigkeit ohne Verlust von Weinstein davon abgegossen werden kann.

Der Rückstand wird nochmals mit einer Mischung aus Aether und Weingeist abgewaschen und im gleichen Becherglas mit ca. 20 CC. kochendem destillirtem Wasser aufgelöst.

Hierauf wird diese Lösung mit 1/10 Normalammon unter Zusatz von etwas Lackmustinctur titrirt. Jeder CC. 1/10 Normalammon entspricht 0,0188 Gramm Weinstein. Zur erhaltenen Menge werden noch 2 Milligramm Weinstein hinzugerechnet, die noch im Wein aufgelöst blieben. Mit 100 multiplicirt erhält man die Menge Weinstein in 1 Liter Wein; hat sich gar kein Weinstein nach 24 Stunden abgeschieden, so ist der Wein unzweifelhaft als Kunstwein zu betrachten.

Nach Prof. Piccard in Basel (Schweizer. Wochenschrift f. Pharmacie Nr. 36, 1881) genügt ein Zeitraum von 24 Stunden nicht zur vollständigen Abscheidung des Weinsteins, da derselbe sehr unregelmässig auskrystallisirt. Man soll die Mischung 3 mal 24 Stunden bei gleicher

Temperatur stehen lassen, am besten in einem Eiskasten, auch soll man etwas reinen Quarzsand zufügen, um durch Reibung die Krystallisation zu befördern.

Als Minimum des Weinsteingehaltes kann 0,1 % gelten.

Wir haben bereits erwähnt, dass freie Weinsäure nur in Weinen geringer Jahrgänge und selbst da nur in einer Menge von 0,10—0,15% vorkommt.

Dagegen werden Kunstweine immer mit Weinsäure fabrizirt, so dass eine grössere Menge als 0,15 % mit Bestimmtheit auf Kunstwein schliessen lässt.

Zum qualitativen Nachweis derselben schüttelt man 20 CC. Wein mit 5-6 Gramm Weinstein, filtrirt ab und versetzt das Filtrat mit einigen Tropfen einer concentrirten Lösung von essigsaurem Kali. Bei Gegenwart freier Weinsäure entsteht ein Niederschlag von Weinstein, im natürlichen Wein nicht.

Quantitativ bestimmt man dieselbe nach einer der unten folgenden Methoden.

- Rh. Ch. 1. Die Bestimmung des Weinsteins ist nach Bertholet's Methode, unter Beobachtung aller dazu n\u00f6thigen Vorbedingungen, insbesondere Beobachtung einer constanten Temperatur, vorzunehmen.
 - Zum qualitativen Nachweis der freien Weinsäure sind 20 CC. Wein mit 6-7
 Gramm Weinstein zu schütteln, abzufiltriren und das Filtrat mit ein paar Tropfen
 concentrirter, neutral oder sauer, aber nicht basisch reagirender, essigsaurer Kalilösung zu versetzen, wobei ebenfalls constante Temperaturen einzuhalten sind.
 - 2. Zur quantitativen Bestimmung der freien Weinsäure ist die von Schmitt oder die von Fresenius angegebene Methode, vorbehaltlich weiterer Prüfung, anzuwenden:

Nach Ersterem ist dieselbe aus der Differenz der nach seiner spec. Methode (vde. Kapitel "organ". Säuren") ermittelten Gesammt-Weinsäure und der beim Weinstein gefundenen Weinsäure zu bestimmen.

Nach Fresenius verdampft man 100 CC. Wein zu dünnem Syrup und versetzt mit absolutem Alkohol, bestimmt den Weinstein durch Titriren des Ungelösten und nimmt im Filtrate die Bestimmung der freien Weinsäure vor, indem man mit Kali neutralisirt, nach Essigsäurezusatz verdampft, und den Rückstand wiederum mit Alkohol behandelt.

11. Bestimmung des Kaligehaltes.

Diese gibt uns noch genauere Auskunst über die Gegenwart freier Weinsäure im Wein, als die vorangegangenen Methoden, denn R. Kayser

hat nachgewiesen (Repertor. f. analyt. Chemie Nr. 10, 1882), dass in Kunstweinen, welche mit natürlichen vermischt worden sind, die Bestimmung der freien Weinsäure als Weinstein unrichtig ist, da in solchen Weinen der durch Aetheralkohol ausgeschiedene Weinstein einen Theil seines Kaligehaltes aus dem im Wein befindlichen phosphorsauren Kalientnommen haben kann.

Es ist desshalb richtiger, die Weinsäure nach der Methode Fresenius zu bestimmen und den Kaligehalt nach einer der folgenden Methoden. Stellt es sich dann heraus, dass der Wein mehr Weinsäure enthält als Kali, um sowohl phosphorsaures Kali als auch Weinstein zu bilden, so ist der Wein mit Sicherheit als Kunstwein zu betrachten.

Die Bestimmung des Kalis geschah bisher in der salzsauern Lösung der Weinasche, nach Beseitigung von Kalk- und Magnesiasalzen, durch überschüssiges Platinchlorid. Die mit dem Reagenz versetzte Flüssigkeit wurde fast zur Trockne verdampft, der Rückstand mit Alkohol absolut. ausgewaschen und bei 1000 getrocknet und gewogen.

Das trockene *Platinchloridkalium* mit 0,193 multiplicirt, entspricht dem Kaligehalt (KO) in der gebrauchten Menge Wein.

Diese Methode ist jedoch sehr umständlich und mit manchen Fehlerquellen behaftet. R. Kayser hat daher ein einfacheres Verfahren zur Kalibestimmung direct im Wein angegeben (Repertor. f. analyt. Chemie, Nr. 17, 1881, S. 258).

In 100 CC. Wein (Rothwein oder stark gelb gefärbter Wein wird erst durch Thierkohle entfärbt) löst man 0,7 Gramm krystallisirte Soda und 2 Gramm Weinsäure, fügt dann 150 CC. Weingeist von 92—95°0 unter Umrühren zu und lässt 24 Stunden stehen. Nach dieser Zeit hat sich der gesammte Kaligehalt in Form von Weinstein abgeschieden, mit Ausnahme von 4 Milligramm, die in Lösung bleiben. Man bringt den Weinstein auf ein kleines Filter und wäscht ihn mit soviel 50°/0 Weingeist aus, dass das Filtrat 260 CC. beträgt.

Den Weinstein sammt Filter bringt man wieder in das frühere Becherglas, in welchem noch etwas Weinstein fest an den Wandungen haftet und erwärmt bis zur Lösung des Ganzen.

Diese Weinsteinlösung wird in einem Mischcylinder bis zu 200 CC. aufgefüllt und 50 CC. davon mit ¹/₁₀ Normalnatron unter Zusatz von Lackmus oder Rosolsäure titrirt.

Bei obigen Mengenverhältnissen hat man nur die gebrauchten CC. ¹/10 Normallauge mit 47 (KO) zu multipliciren und mit 10,000 zu

dividiren, um den Kaligehalt in 50 CC. Weinsteinlösung zu finden. Dieser mit 4 multiplicirt ergibt den Kaligehalt in 200 CC. derselben Lösung, resp. in 100 CC. Wein, zu welchem noch 4 Milligramm Kali, als in Lösung geblieben, addirt werden.

12. Bestimmung des Essigsäuregehaltes.

Geringe Spuren von *Essigsäure* finden sich wohl in jedem Wein, werden aber 0,15 % nicht übersteigen. Weine mit Essigstich enthalten aber viel mehr davon.

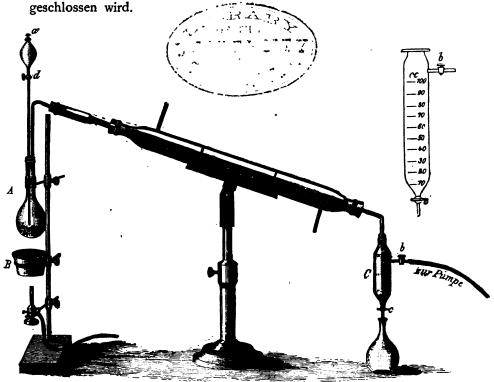
Bei der Untersuchung solcher Weine ist wohl zu beachten, dass der Essigstich immer an der Oberfläche des Weines im Fass, durch den Zutritt der Luft entsteht, so dass die mittlern und untern Weinschichten noch frei davon sein können. Je nachdem das Muster mit dem Heber aus dem Spundloch oder direct aus dem Fasshahnen entnommen ist, kann daher ein Wein den Essigstich haben oder auch nicht.

Zur Bestimmung des Essigsäure-Gehaltes muss der Wein einer mehrfachen Destillation unterworfen werden, da der dick gewordene Wein mit Gewalt einen Theil der Säure zurückhält. Man kommt schneller zum Ziel, wenn man die Destillation im luftverdünnten Raum vornimmt, zu welchem Zweck von Weigert ein geeigneter kleiner Apparat construirt worden ist. Da derselbe jedoch bei jeder neuen Destillation auseinandergenommen werden muss und auch ein Stossen und Schäumen der Flüssigkeit eintritt, so ist dieser Apparat von C. A. Wolf in Blankenese neuester Zeit bedeutend verbessert worden.

Wie aus beifolgender Abbildung ersichtlich ist, besteht der Apparat aus einem *Liebig*'schen Kühler, welcher am obern Theil mit einem Kochkolben, am untern mit einer Vorlage verbunden ist, welche mit einer kräftig wirkenden Wasserluftpumpe communicirt.

Ist der Apparat gut zusammengesetzt, so bringt man in den langhalsigen Kolben A etwas gut ausgewaschene und wieder getrocknete Bimsteinstücke, welche zur Vermehrung der Oberfläche des Weines dienen und das Schäumen desselben verhindern. In das Trichterrohr des Kolbens schüttet man nach Verschluss des Hahnes d 50 CC. Wein und schiebt den Kolben in das darunter befindliche kupferne Wasserbad, welches eine concentrirte Kochsalzlösung enthält, die durch eine Gaslampe erwärmt wird. Nun öffnet man den Hahn b am Recipien-

ten C (zu beziehen von Greiner & Friedrichs in Stütserbach, Thüringen, für 6 Mark), so dass die Verbindung mit der Wasserstrahlpumpe hergestellt und der Apparat evacuirt wird, was innerhalb $I-I^1/2$ Minuten bei einer Luftleere von 700—720 mm. geschieht. Ist das Maximum der Verdünnung erreicht, so wird b durch eine Viertelumdrehung so gestellt, dass der Recipient abgeschlossen und Luft durch die senkrechte Bohrung des Hahnes zur Pumpe treten kann, worauf diese ab-



Apparat zur Bestimmung der Essigsäure im Wein, von C. A. Wolf.

Jetzt öffnet man den Hahn d am Trichterrohr langsam und lässt den Wein tropfenweise auf die Bimsteinstücke fallen, worauf alsbald die Destillation nach C beginnt und ohne Schäumen und Stossen verläuft. Ist aller Wein nach A abgelaufen, so wird der Hahn d geschlossen, und sind nahezu 50 CC. Wein überdestillirt, so wird vorerst das Salzbad unter dem Kolben weggeschoben und dann Hahn b um eine halbe Umdrehung geöffnet, so dass Luft in den Apparat treten kann. Das Destillat lässt man nun in den untergesetzten Kolben c absliessen.

Dieselbe Operation wiederholt man jetzt noch 4 mal, nur mit dem Unterschied, dass man jetzt, anstatt Wein, jedesmal 50 CC. Wasser nimmt. Das Gesammtdestillat von 250 CC. wird schliesslich mit ¹/₁₀ Normalammon blau titrirt, wobei jeder verbrauchte CC. 6 Milligramm Essigsäurehydrat in 50 CC. Wein entspricht.

13. Bestimmung der fixen und flüchtigen organischen Säuren.

Die fortschreitende Weinanalyse verlangt jetzt zur Vergleichung verschiedener Weine nicht nur die Bestimmung der Gesammtsäure, sondern auch die Trennung und Bestimmung der einzelnen fixen und flüchtigen Säuren, da das Bouquet der einzelnen Weinsorten vom richtigen Verhältniss der Säuren abhängen soll, über welches wir aber bis jetzt noch sehr im Dunkeln sind.

Nach den Vorschlägen der Rh. Ch. sollen dieselben folgendermassen bestimmt werden:

- Rh. Ch. 1. Fixe Säure wird bestimmt, indem man dieselbe Menge Wein, welche man zur Bestimmung der freien Säure verwendet hatte, auf dem Wasserbad zur Syrupsconsistenz eindampft, 20—25 Minuten erhitzt, mit kochendem Wasser auffüllt und ohne Entfärben nach der Tüpfel-Methode titrirt.
 - 1. Flüchtige Säure ist die Differenz zwischen der freien und fixen Säure.
 - Sowohl fixe, als flüchtige Säure ist, sobald es sich um Zergliederung der freien Säure handelt, auf Weinsäure zu berechnen.
 - Bei der Frage nach Essigsäure ist dagegen die flüchtige Säure nach der Destillationsmethode zu bestimmen und auf Essigsäure umzurechnen.

Zu den flüchtigen Säuren gehören Essigsäure, Baldrian- und Propionsäure, welche gemeinschaftlich als Essigsäure nach dem vorhergehenden Kapitel bestimmt werden.

Unter den fixen organischen Säuren kommen ausser der Weinsäure noch Bernsteinsäure, Aepfelsäure und Citronensäure in Betracht.

Letztere findet sich nur in Kunstweinen, welche mit Tamarinden erstellt worden sind, die 12-15 % Citronensäure enthalten.

Zur Trennung und Bestimmung dieser Säuren haben Dr. Schmitt und Hiepe in Wiesbaden eine Methode ausgearbeitet, welche von der rheinischen Chemiker-Versammlung adoptirt worden ist.

Weinsäure, Bernsteinsäure und Aepfelsäure.

Ith. Ch. Die Bestimmung derselben hat nach Schmitt und Hiepe, wie folgt, zu geschehen:

200 CC. Wein werden auf die Hälfte concentrirt und erkaltet mit Bleiessig bis zur alkalischen Reaktion versetzt. Nach einiger Zeit wird der Bleiniederschlag abfiltrirt und mit kaltem Wasser so lange ausgewaschen, bis nur noch eine schwache Bleireaction im Filtrat eintritt. Der Niederschlag wird mit heissem Wasser in ein Becherglas gespritzt, noch mehr Wasser zugefügt (ca. 200 Cubik-Centimeter im Ganzen) und dann wird so lange heiss Schwefelwasserstoff eingeleitet, bis die Zersetzung vollständig ist. Es wird heiss filtrirt und das Schwefelblei mit siedendem Wasser bis zum Verschwinden der sauren Reaction ausgewaschen. Filtrat und Waschwasser werden verdampft, bis ungefähr 50 CC. übrig sind, sodann mit Kalilauge genau neutralisirt und wiederum concentrirt. Jetzt wird mit einem Ueberschuss einer gesättigten Lösung von essigsaurem Kalk versetzt und unter öfterem Umrühren 4-6 Stunden stehen gelassen. Dann wird filtrirt, und zwar mit gerade so viel Wasser ausgewaschen, dass Filtrat und Waschwasser 100 CC. beträgt. Der weinsaure Kalk wird durch heftiges Glühen in Aetzkalk übergeführt und dieser, je nach der Menge, mit 10-15 CC. Normalsalzsäure übergossen, nach erfolgter Lösung mit Wasser verdünnt und mit Normallauge der Säureüberschuss zurücktitrirt, und zwar aus einer Bürette, die ein sehr genaues Ablesen gestattet, so dass man noch die Bruchtheile oder 1/10 CC. einigermassen schätzen kann. Für jeden CC. Normalsäure, der durch den Aetzkalk gesättigt ist, werden 0,075 Gramm Weinsäure berechnet und der so erhaltenen Menge noch 0,0286 Gramm zuaddirt, welche Summe die in 200 CC. Wein enthaltene Gesammtweinsäure repräsentirt. Das Filtrat vom weinsauren Kalk wird verdampft, bis etwa noch 20-30 CC. restiren und erkaltet mit dem dreifachen Volum 96 % Alkohol versetzt. Nach einigen Stunden wird der Niederschlag auf einem gewogenen Filter gesammelt, bei 100° getrocknet und gewogen. Dieses Gewicht repräsentirt die Kalksalze der Aepfelsäure, der Bernsteinsäure, der noch in Lösung gebliebenen Weinsäure und der Schwefelsäure des Weines. Der gewogene Niederschlag wird in einem Becherglas mit heissem Wasser und der eben zur Lösung erforderlichen Menge Salzsäure versetzt, filtrirt, das Filtrat heiss mit kohlensaurem Kali bis eben zur alkalischen Reaktion versetzt und der kohlensaure Kalk abfiltrirt. Das Filtrat, welches nun die genannten Säuren wieder als Kalisalze enthält, wird mit Essigsäure neutralisirt, bis auf einen kleinen Rest verdampft und siedendheiss mit Chlorbaryum gefällt. Der Niederschlag, bernsteinsaurer und schwefelsaurer Baryt (da die kleine Menge Weinsäure unter diesen Umständen kaum gefällt wird) wird auf dem Filter mit verdünnter Salzsäure behandelt. Der schwefelsaure Baryt bleibt auf dem Filter und wird mit demselben geglüht und gewogen; der bernsteinsaure Baryt geht in Lösung und wird diese wieder mit Schwefelsäure gefällt. Aus dem Gewicht dieses schwefelsauren Baryts wird die Bernsteinsäure berechnet. 233 Baryumsulfat entsprechen 118 Bernsteinsäure. Aus der Bernsteinsäure, sowie der Schwefelsäure und der in Lösung gebliebenen Menge Weinsäure = 0,0286 Gramm, berechnet man die Gewichte der entsprechenden Kalkverbindungen und subtrahirt dieselben vom Gewicht des Gesammt-Kalkniederschlags. Der Rest ist äpfelsaurer Kalk, von dem 172 — 134 Aepfelsäure entsprechen.

Citronensäure.

In geeigneten Fällen soll zur Bestimmung derselben nachstehende Methode zur Anwendung kommen:

100 CC. werden auf etwa 7 CC. eingedampft; nach dem Erkalten wird mit 80 % igem Weingeist alles darin unlösliche abgeschieden, nach etwa 1 stündigem Stehen filtrirt, der Weingeist verdampft, der Rückstand mit Wasser auf etwa 20 CC. gebracht und durch Zusatz von etwas dünner Kalkmilch ein Theil der Säure abgestumpft (Rothweine erhalten hier einen Zusatz von etwas ausgelaugter Thierkohle), nun wird fiftrirt; das Filtrat, welches noch deutlich sauer sein muss, wird mit Wasser auf das ursprüngliche Volumen des Weines gebracht und etwa 0,5 bis | CC. einer kalt gesättigten Lösung von neutralem essigsaurem Blei unter sehr energischem Umschütteln zugesetzt. Der Bleiniederschlag enthält einen Theil der Aepfelsäure (ein andrer Theil derselben ist als saures Bleisalz in der sauren verdünnten Flüssigkeit in Lösung geblieben), Phosphorsäure, eine Spur Schwefelsäure, Weinsäure und Citronensäure. Es wird abfiltrirt, mit kaltem Wasser ausgewaschen, zusammt dem Filter in einem geschlossenen Kolben mit gesättigtem Schwefelwasserstoffwasser energisch durchgeschüttelt und dadurch zersetzt; nach längerem Stehen wird die vollkommen farblose und klare Flüssigkeit, welche die oben genannten Säuren enthält, abfiltrirt, mit Schwefelwasserstoffwasser ausgewaschen, der Schwefelwasserstoff durch Eindampfen verjagt, die etwa 15 CC. betragende Flüssigkeit mit dünner Kalkmilch schwach alkalisch gemacht und so die Phosphorsäure abgeschieden, dann filtrirt, das Filtrat mit möglichst wenig Essigsäure angesäuert und durch 1/2-I stündiges Stehen die event vorhandene Weinsäure in Form von weinsaurem Kalk in genügendem Grade entfernt. Man dampft die Flüssigkeit zum Beseitigen der freien Essigsäure bis zur Trockne ein, nimmt mit etwas heissem Wasser auf und concentrirt nochmals, bis der citronensaure Kalk krystallinisch sich abscheidet. Einmal ausgeschieden, löst er sich in heissem Wasser nicht mehr, er wird abfiltrirt, heiss ausgewaschen, getrocknet und gewogen.

285 citronensaurer Kalk = 201 offic. Citronensaure.

Gerbsäure.

- Die Bestimmung derselben hat durch Titriren mit einer gegen Gerbsäure gestellten Chamäleonlösung zu geschehen — bei Gegenwart von Indige und Schwefelsäure.
- Die Gesammtmenge der chamăleonreduzirenden Substanzen ist als Gerbsäure zu berechnen.
- 3. Zur qualitativen Prüfung ist essigsaures Natron anzuwenden.

Gummi.

Rh. Ch. Der Nachweis eines Gummizusatzes erfolgt durch Alkoholfällung. 4 CC. Wein werden mit 10 CC. 96 % igem Alkohol vermischt, wodurch ein klumpiger, zäher, kleistriger Niederschlag bei mit arab. Gummi versetztem Wein entsteht, während er bei Naturweinen zuerst nur opalisirend, später flockig wird.

Stickstoff.

Rh. Ch. Die Bestimmung desselben ist nach den bekannten Methoden auszuführen.

Nach unserm Dafürhalten ist die Bestimmung der Gerbsäure und des Stickstoffs die überflüssigste Arbeit bei der Weinanalyse. Erstere kann überhaupt nur bei rothen Weinen ausgeführt werden, hat eine Menge Fehlerquellen im Gefolge und bietet keine Anhaltepuncte zur Begutachtung eines Weines, da der Gerb- und Farbstoffgehalt in Rothweinen von 0,1—0,4% schwanken kann. Wer dieselbe aber ausführen will, findet in den Lehrbüchern über Titrirmethodens von Mohr oder Fleischer, sowie in Bolley's Handbuch techn. chemischer Untersuchungen die nöthige Anleitung.

Der Gesammtstickstoffgehalt eines Weines beträgt nur 0,1—0,2%, hängt aber sehr vom Alter des Weines und von den Schönungsmitteln ab, die zu seiner Klärung gebraucht worden sind. Aus dem grössern oder geringern Stickstoffgehalt wird sich kein Chemiker ein Urtheil über einen Wein bilden können.

14. Nachweis der schwefligen Säure (und des Arsens) im Wein.

Durch allzustarkes Einbrennen der leeren Fässer mit Schwefelschnitten, oder durch allzustarkes Schwefeln der Weine, um sie besser zu conserviren, bleibt eine Menge schwefliger Säure in denselben, die Kopfschmerzen und bei schwächlichen Personen selbst astmathische Beschwerden hervorrufen kann.

In den Fässern verwandelt sich die schweflige Säure durch Zutritt des Sauerstoffs der Lust zwar in Schwefelsäure, doch kann es, je nach dem häusigen oder weniger häusigen Oessnen des Fasses, immerhin Monate gehen, bis diese Oxydation vollendet ist, in Flaschenweinen dagegen hat man selbst nach 25—30 Jahren noch freie schweslige Säure in grösserer Menge gefunden.

Zum qualitativen Nachweis derselben thut man ca. 20 CC. Wein in einen geeigneten Glascylinder, welcher höchstens zum 4ten Theil gefüllt werden darf, setzt einige Stücke chemisch reines metallisches Zink und ca. 20 CC. verdünnter Schwefelsäure oder Salzsäure zu. Der Cylinder wird nur locker mit einem Zapfen verschlossen, zwischen welchem ein Streifen Filtrirpapier eingeklemmt wird, der vorher mit Bleizucker- oder Höllenstein-Lösung getränkt worden ist und in den freien Raum des Cylinders herabhängt.

Das sich aus Zink und Schwefelsäure entwickelnde Wasserstoffgas bildet mit vorhandener schwefliger Säure Schwefelwasserstoffgas, welches

das Blei- oder Silberpapier innert 1/2 Stunde bräunt oder bei grössern Mengen schwärzt.

Um keinen Täuschungen zu unterliegen, ist es aber nöthig, dass das Zink frei von Schwefel sei. Man thut desshalb gut, erst nur Wasserstoffgas zu entwickeln und dieses auf das Silberpapier einwirken zu lassen. Wird letzteres nach einigen Minuten nicht gebräunt, so ist das Zink rein und man kann dann den Wein zusetzen.

Anstatt des Zinks kann man auch Natriumamalgam und Salzsäure und statt des Blei- oder Silberpapiers ein mit verdünnter Lösung von Nitroprussidnatrium (1: 20) getränktes Papier nehmen.

Diese letztere Lösung muss aber vorher mit soviel Natronlauge gemischt werden, dass sie ganz goldgelb und hell geworden ist.

Bei Gegenwart von Schwefelwasserstoff entstehen auf dem Papier bläulich-rothe Flecken.

2) nach L. Liebermann. Man destillirt 15—20 CC. Wein in eine verschlossene Vorlage über, verdünnt das Destillat mit dem gleichen Volumen Wasser und setzt einige Tropfen Jodsäurelösung zu.

Bei grössern Mengen schwefliger Säure färbt sich die Flüssigkeit gelbbraun, waren nur Spuren vorhanden, so färbt sich Chloroform beim Schütteln mit der Mischung rosenroth. In 2 CC. einer Flüssigkeit, welche auf 500,000 Theile selbst nur 1 Theil schweflige Säure enthält, kann diese noch deutlich nachgewiesen werden.

Zur quantitativen Bestimmung der schwefligen Säure, die wohl nur selten nöthig sein wird, da die Braun- oder Schwarzfärbung des Silberpapiers schon genügenden Aufschluss über eine zu grosse Menge derselben gibt, destillirt man eine bestimmte Menge Wein in ein Kölbchen über, vermischt das Destillat mit etwas Salzsäure und Chlorbaryum, wodurch keine Fällung entstehen darf, setzt etwas conc. Salpetersäure zu und erwärmt die Mischung in verschlossenem Kölbchen, um die schweflige Säure zu oxydiren.

Der Niederschlag von schwefelsaurem Baryt, getrocknet, schwach geglüht und gewogen, mit 0,275 multiplicirt, ergibt die Menge schwefliger Säure in der angewandten Menge Wein.

War der zum Einbrennen der Fässer verwendete Schwefel arsenhaltig gewesen, oder wurde zum Färben des Weines arsenhaltiges Fuchsin genommen, so geht dies auch in den Wein über und kann gleichfalls hier gefunden werden.

Taucht man nämlich den geschwärzten Silberpapierstreifen in eine Lösung von Cyankalium (1:8), so verschwindet die durch Schwefel-

wasserstoff erzeugte Schwärzung sofort, nicht aber die von Arsenzwasserstoff. Diese wird zwar etwas blässer, aber das Papier bleibt doch braun.

15. Nachweis der Salicylsäure.

Ueber die Gesundheitsschädlichkeit derselben in Nahrungsmitteln und Getränken ist schon viel gestritten worden. Namentlich hat die Verordnung des französischen Ministeriums vom Jahre 1881, welches den Verkauf salicylsäurehaltiger Nahrungsmittel verbot, lebhaften Widerspruch hervorgerufen. Prof. Vulpian, Decan der medicinischen Facultät in Paris, hat auf Grund eigener langer Beobachtungen auf's Wärmste befürwortet, die Getränke für die französische Armee stets mit Salicylsäure zu versehen, und dadurch die Mannschaft vor der herrschenden Typhus-Epidemie zu bewahren. Das Journal d'Hygiène Nr. 3 vom 31. August 1882 hat sich dieser Befürwortung angeschlossen, während von anderer Seite das Verbot hauptsächlich damit gerechtfertigt wurde, dass die Menge der Salicylsäure über das Erlaubte hinausgehen würde, wenn es jedem Verkäufer frei stehen würde, nach Belieben davon zuzusetzen. Obiges Verbot ist übrigens wieder aufgehoben worden.

- 1. Zum Nachweis der Salicylsäure im Wein, Bier, Fruchtsäften und dergl. empfehlen sich folgende Methoden:
 - 1,—20—5,0 CC. Wein oder dergl. werden mit verdünnter Schwefelsäure angesäuert, um die Salicylsäure aus ihren Verbindungen frei zu machen und dann mit Aether, Amylalkohol, Petrolbenzin oder Schwefelkohlenstoff ausgeschüttelt.

Die aetherische Lösung wird im Porzellanschälchen verdampst und einige Tropfen verdünnte Eisenchloridlösung zum Rückstand gegeben.

Violette Färbung zeigt Salicylsäure an.

2. Nach Dr. Weigert in Klosterneuburg: Man schüttelt 50 CC. Wein mit 5 CC. Amylalkohol während einiger Minuten stark durcheinander, bringt den geklärten Amylalkohol vermittelst einer Pipette in ein Reagenzglas und vermischt ihn mit der gleichen Menge Alkohol, in welchem sich der farblose Amylalkohol auflöst.

Zu dieser Lösung setzt man dann einige Tropfen verdünnte Eisenchloridlösung, welche die violette Färbung sofort hervorruft.

- 3. Nach Dr. Krause, Redactor der Chemiker-Zeitung in Cöthen: Man destillirt etwas Wein oder Bier im Salleron-Apparat. Die Salicylsäure geht als flüchtig mit über und kann namentlich in der zweiten Hälfte des Destillates durch Eisenchlorid nachgewiesen werden. Gegenwart von Gerbsäure verhindert die Reaction.
- 4. Ist jedoch die zu untersuchende Flüssigkeit stark gefärbt, oder die Salicylsäure nur in geringer Menge vorhanden, so dass undeutliche Reactionen entstehen, so ist es zweckmässiger, die Flüssigkeit zu dialysiren, am besten nach Director Aubry's in München Vorschlag, durch Pergamentdärme, und das Dialysat zu concentriren, bevor es mit Eisenchloridlösung versetzt wird.

Salicylsäure.

Rh. Ch. Der qualitative Nachweis ist durch bekannte Reaction unter Anwendung von Schweietkohlenstoff oder Petrolbenzin vorzunehmen.

16. Nachweis von Metallen im Wein.

Es kommt vor, dass weisser oder rother Wein, namentlich auch Aepfel- oder Birnenmost, hell aus dem Fasse gelassen, sich im Glas an der Luft braun oder schwärzlich färbt und deshalb für gefälscht gehalten wird.

Häufig rührt diess von huminartigen Stoffen her, die sich in faulen Trauben oder Obst finden und sich dann an der Luft oxydiren. Beim Obstmost kann aber auch eine unvollständige, bei niederer Temperatur erfolgte Gährung, oder unreifes Obst der Grund davon sein.

Man kann dieses Schwarzwerden des Weines oder Mostes durch Schönen mit ca. 4 Stück Eiern pr. Hectoliter beseitigen, von welchen man das Weisse und Gelbe zusammen zu Schaum schlägt. Statt derselben kann man auch 2 Liter Milch pr. Hectoliter Wein nehmen.

Diese Schwarzfärbung des Weines kann aber auch von Eisen herrühren, welches durch irgend einen Zufall (eiserne Schrauben an den Fassthüren und dergl.) mit dem Wein in Berührung gekommen und durch die Säure desselben aufgelöst worden ist.

Es findet sich dann das Eisen in Form von Oxydul im Wein, verwandelt sich aber an der Luft in Oxyd und gibt dann mit dem Gerbstoff des Weines eine schwärzliche, tintenartige Färbung.

Zur Auffindung des Eisens, sowie anderer Metalle, welche übrigens nur durch besondern Zufall in den Wein kommen können, muss man eine grössere Portion Wein, mindestens 500 CC. eindampsen, veraschen, die Asche in Salz- oder Salpetersäure auslösen und mit Schwefelwasserstoff und Schwefelammonium behandeln, wie es beim Trinkwasser, S. 67, angegeben worden ist.

Arsen (und Antimon) findet man am sichersten nach der bei schwefliger Säure, S. 124, angegeben Methode durch Wasserstoffentwickelung.

Spuren von Eisen kommen übrigens in vielen Weinen vor, sie färben jedoch den Wein an der Luft noch nicht braun.

Beim Vermischen von Rothwein mit Mineralwassern geht die rothe Weinfarbe in schmutzig blauroth über, man schreibt diess meistens dem Eisengehalt des Weines oder des Mineralwassers zu, doch ist diess nicht richtig.

Das kohlensaure Alkali des Wassers sättigt die Weinsäure des Weines und dadurch wird die rothe Weinfarbe verändert.

17. Erkennung des ächten Malaga-Weines.

Unter allen Weinen sind es die spanischen, welche den meisten Verfälschungen ausgesetzt sind oder ganz künstlich dargestellt werden. In *Cette* (Frankreich) befinden sich grossartige Fabriken, die nur solche Weine bereiten und tausende von Flaschen *Malaga* und dergl. werden von dort versandt, der nie auf spanischer Erde gewachsen ist.

Die schweizerische *Pharmacopoe*, 2. Auflage, gibt zur Prüfung des *Malaga* auf Aechtheit eine gute Vorschrift:

Der Wein muss klar und braun sein und ein specifisches Gewicht von 1,05—1,07 haben; mit gleichen Theilen Wasser vermischt, darf auf Zusatz von Eisenchloridlösung kein Niederschlag und keine graue oder grünliche Färbung eintreten.

10 Theile *Malaga* mit 5 Theilen *Asbest* gemischt, verdampft und bei 100⁰ ausgetrocknet, müssen 1,4—2,0 Theile *Extract* hinterlassen, welcher im Wasser wieder löslich ist.

100 Theile Malaga, mit Ammoniak neutralisirt, müssen nach 12 Stunden einen krystallinischen Absatz von phosphorsaurer Ammoniak-Magnesia geben, welcher geglüht 0,12—0,14 Theile Rückstand hinterlässt.

Der Malaga muss 0,28-0,38 Procent Asche geben.

18. Künstliche Weinfarbstoffe.

Hier kommen wir zu dem schwierigsten und unsichersten Punkt bei den Weinfälschungen, denn leider kennen wir bis jetzt noch keine chemischen Reagentien, welche die verschiedenen Farbstoffe von einander trennen und genau charakterisiren könnten.

Die Literatur ältern und neuesten Datums ist zwar reich an Angaben zur Unterscheidung derselben und aus einem Werk gehen sie in das andere über, aber die meisten Angaben sind ohne allen Werth, da sie sich entweder nur auf Beobachtungen stützen, die mit dem reinen Farbstoff in wässeriger oder spirituöser Lösung gemacht wurden und keine Rücksicht darauf nehmen, dass diese Farbstoffe selten für sich allein, sondern meistens in Mischungen mit natürlichem Rothwein vorkommen, oder sie gehen von irgend einer beliebigen procentischen Mischung mit Rothwein aus und gelangen zu so subtilen Farbenreactionen, dass Niemand darauf ein sicheres Urtheil gründen kann. Solche subjektive Reactionen sind an und für sich ganz unsicher, denn was dem Einen grün erscheint, ist für den Andern blau, und noch viel unsicherer sind Farbennüancen zu unterscheiden, wie grünlich-blau und blau-grünlich, schmutzig-grau und asch-grau, rothbraun und braunroth und dergleichen mehr.

Die Schwierigkeiten werden noch dadurch vermehrt, dass selbst der natürliche rothe Farbstoff des Weines je nach den Traubensorten, dem Alter und der Behandlung des Weins, oft sogar je nach den Fässern, in denen er gelagert hat, hellroth oder dunkelroth, bei einzelnen tiefgefärbten Weinen sogar violett ist und dass folglich auch Mischungen solcher Weine mit künstlichen Farbstoffen ganz verschiedene Farbenreactionen geben müssen.

Eine Brochüre von Prof. Armand Gautier «La sophistication des vins», Paris 1877, ist das Beste, was bis jetzt über die Erkennung der künstlichen Weinfarbstoffe geschrieben worden ist. Sie behandelt auf nicht weniger als 140 Seiten alle angewandten Farbstoffe in allen möglichen Verhältnissen mit den natürlichen Rothweinen, macht aber auch zugleich auf die vielfachen Irrthümer aufmerksam, die aus manchen Reactionen resultiren können.

Aber auch sie gibt noch Reactionen an für den Farbstoff der Heidelbeeren, während von André nachgewiesen worden, dass derselbe mit dem Weinfarbstoff identisch ist.

Bei der ausserordentlichen Schwierigkeit der Sache ist es daher viel besser, von dem Nachweis der einzelnen Farbstoffe ganz abzu-

Wein. I 29

sehen und nur die Frage zu beantworten, ob ein Wein überhaupt künstlich gefärbt ist oder nicht, event. ob mit gesundheitsschädlichen Farbstoffen?

Es ist daher sehr zu begrüssen und zu empfehlen, dass die Commission der Rh. Ch. mit gutem Beispiel vorangegangen und nur den Nachweis von Fuchsin verlangt.

Die zum Rothfärben der Weine hauptsächlich gebrauchten Farbstoffe sind folgende: 1. Heidelbeersaft, 2. Schwarze Malven, 3. Cochenille, 4. Hollunderbeersaft, 5. Kirschsaft, 6. Fuchsin, 7. Kermesbeeren (Phytolacca decandra), 8. Campecheholzabkochung (Blauholz), 9. Fernambukholzabkochung (Rothholz), 10. Rother Rübensaft, 11. Indigo.

Von diesen werden nur die 7 ersten Farbstoffe für den grossen Consum gebraucht; Heidelbeeren, schwarze Malven, Kirschsaft und Kermesbeeren in Deutschland und der Schweiz, die übrigen besonders in Frankreich und Spanien. Die französischen Weine werden namentlich mit Heidelbeeren, Cochenille oder Hollunderbeersaft gefärbt. — Die strengen Massregeln gegen die Fälschung mit Fuchsin scheinen dasselbe, nach der grossen Rolle, die es gespielt hat, neuester Zeit wieder zu verdrängen, um so mehr, da der Nachweis desselben sehr leicht und sicher ist.

Campecheholz- und Fernambukholzabkochungen werden mehr gebraucht, um den Weinen das rothbraune Aussehen des Alters zu geben. Indigo dient nur dazu, den allzuhell gefärbten Weinen eine tiefere Nüance zu verleihen und wird wohl nur selten angewandt.

Wirklich gesundheitsschädliche Folgen können unter diesen Farbstoffen nur Fuchsin, Kermesbeeren und Hollunderbeersaft haben, wenn letzterer, wie es häufig der Fall ist, mit Alaun versetzt ist, um die rothe Farbe noch feuriger zu machen.

Unter dem Namen • Teinte de Fismes • kommt eine Rothweincouleur im Handel vor, die auf I Liter Hollundersaft 60 Gramm Alaun
enthält. Mit derselben werden besonders spanische Weine und Roussillon gefärbt, und da letzterer wieder zum Coupiren geringer französischer Weine dient, so finden wir diese Farbe auch häufig im Montagner, Narbonne, Langlade, St. Georges, St. Gilles und dergleichen
Weinen.

Der Saft der Kermesbeeren hat einen unangenehmen Geruch und Geschmack und wirkt abführend, weshalb derselbe nicht mehr so viel gebraucht wird wie früher.

Ueber die gesundheitsschädlichen Folgen des arsenfreien krystallisirten Fuchsins sind die Meinungen noch getheilt. Einige Physiologen

 $\mathsf{Digitized} \; \mathsf{by} \; Google$

fanden es selbst in Mengen bis zu 3 Gramm unschädlich, dagegen behaupten Prof. Ritter in Nancy und Bouchardat in Paris, dass dasselbe schädlich sei, weil es Jucken im Mund erzeuge, das Zahnfleisch anschwelle, die Nieren reize, die Ohren und den Urin roth färbe und letzteren eiweisshaltig mache, ferner dass es Diarrhöen verursache, weil es auch auf die Schleimhäute des Magens und Darmes reizend wirke.

Nach neuern Untersuchungen von Ritter und Feltz in Nancy, welche der Academie mitgetheilt wurden, soll auch das reine Fuchsin Albuminurie erzeugen.

a. Unterscheidung der natürlichen Rothweine von den künstlich gefärbten.

1) Alle rothen Weine *Deutschlands*, *Ungarns* und der *Schweiz* geben beim Umschütteln *weisse* oder *blassrothe* Perlen und eben solchen Schaum. Die künstlich gefärbten Weine haben *rothe* oder *violette* Perlen und Schaum.

Die französischen Weine verhalten sich ebenso, mit Ausnahme des Roussillons und solcher Weine, zu denen grössere Quantitäten «Färbertraube» genommen worden sind.

Neuerer Zeit werden geringe französische Weine mit dickrothen spanischen Weinen versetzt, welche dann auch rothe Perlen und Schaum liefern.

- 2) Kocht man etwas Wein in einer Porzellanschaale ein, so hinterlässt natürlicher Wein braunrothe Ringe an der Wand der Schaale, alle künstlich gefärbten geben schön rothe, oft ins Violette schillernde Ringe.
- 3) Versetzt man etwas Wein in einem Reagenzglas mit so viel Ammoniak, dass dasselbe vorsticht, und fügt dann ebenso viel Schwefelammonium wie Wein zu, so entsteht unter allen Umständen ein Niederschlag. Dieser wird abfiltrirt, wobei der durchlaufende Wein eine bouteillengrüne Farbe hat, wenn er natürlich ist, aber gelbbraun, braunroth, violett bei gefärbten Weinen aussieht.
- 4. Aechter Wein, mit gleichem Volumen concentr. Salpetersäure versetzt, ändert die rothe Farbe innert einer Stunde nicht.
- 5. Auf ein glattes Stückchen fetten, weissen, gebrannten Kalk bringt man einige Tropfen Wein und beobachtet nach ein paar Minuten die Farbe des entstandenen Fleckens.

Derselbe ist bei natürlichem Wein schwärzlich-gelbbraun, bei künstlich gefärbten rosenroth, röthlich-violett oder gelbröthlich [Carpené].

6. Auf Seite 94 habe ich beim Titriren der Säure gesagt, dass man dabei nach einiger Uebung recht gut künstlich gefärbte Weine erkennen und selbst einige Farbstoffe unterscheiden könne. Sehen wir jetzt, wie sich dies verhält. In natürlichen Rothweinen (ohne Lackmuszusafz) erzeugen die einfallenden Tropfen Ammoniak zuerst eine blassgrüne Farbe, die zuletzt in bouteillengrün übergeht und nach beendigter Reaction eine ebenso gefärbte Flüssigkeit gibt. Eine Ausnahme von dieser Regel machen nur die dickrothen Roussillon-Weine. Bei ihnen entstehen anfangs dunkelviolette Wolken, die allmählig in grünlich-blau übergehen und eine schmutzig-grüne Flüssigkeit bilden. Ist in solchen Weinen noch Hollunderbeersaft, so wird zuletzt die Flüssigkeit schön grün, fast dunkelgrün.

Ein stark mit Cochenille oder Blauholz gefärbter Wein gibt mit Ammoniak zuerst roth-violette Wolken und schliesslich eine schmutzig-violette, fast tintenartige Flüssigkeit.

In den mit Fuchsin hellroth gefärbten Weinen erzeugt Ammoniak schmutzig-gelbbraune Flecken und schliesslich eine Flüssigkeit von der Farbe eines mit Wasser verdünnten Malagaweines.

Um diese Farbennüancen deutlich erkennen zu können, ist es gut, nicht mehr wie 7,5 CC. Wein zu nehmen und denselben mit gleichen Theilen Wasser zu verdünnen. Wenn diese Reactionen auch nicht absolut richtige Erkennungszeichen für die einzelnen Farbstoffe sind, so zeigen sie doch den Unterschied zwischen natürlichem und künstlich gefärbtem Wein.

- 7. Prof. Stein hat in Dingler's polytechn. Journal ein einfaches Verfahren zur Erkennung einiger Weinfarbstoffe angegeben, welches sich auf die Eigenschaft der Wollfaser stützt, entweder direct oder erst durch Vermittelung von Beizen sich mit den Farbstoffen zu verbinden. Zu den erstern gehören Fuchsin und Indigo, zu den letzern alle übrigen Farbstoffe.
- a) Man lässt einige weisse Wollfäden ¹/₄ Stunde im Wein liegen und wäscht sie dann aus. Bläuliche Farbe der Wolle beweist Indigo, röthliche oder rothe Farbe, welche durch Ammoniak oder verdünnte Salzsäure wieder verschwindet: Fuchsin.
- b) Sind beide nicht vorhanden, so erhitzt man 10 CC. Wein mit einigen Tropfen Alaunlösung zum Kochen, thut die Wolle hinein, lässt einige Stunden stehen und setzt etwas Kalkwasser zu.

Graublaue Färbung der Wolle: Blauholz.

- Fleischrothe oder Karmoisin-Färbung: Rothholz, welches durch wässrige, schweflige Säure gelb wird, Blauholz roth mit gelbem Ton.
- c) Man mischt 5 CC. Wein mit 1 CC. essigsaurer Thonerde und 10 CC. Alkohol. Wird die Flüssigkeit violett: Malven, roth: Kirschen, Heidelbeeren, Hollundersaft oder ächter Weinfarbstoff.

Unter allen Farbstoffen sind die *Theerfarbstoffe*, namentlich das *Fuchsin (Rosanilin)*, mit grösster Leichtigkeit und Sicherheit zu erkennen; doch wird dasselbe, nachdem es einige Jahre hindurch eine grosse Rolle gespielt hat, jetzt nicht mehr viel gebraucht, dagegen mehr das sogenannte *Säurefuchsin*, Fuchsin S, *rosanilin-sulfonsaures Natrium* unter dem Namen «*Rouge végétale*», welches den Weinen eine natürlichere rothbraune Farbe ertheilt.

- 1. Schüttet man etwas Wein auf die flache Hand, so wird die Haut nach kurzer Zeit roth gefärbt und lässt sich mit Wasser nicht entfärben, wenn Fuchsin im Wein war. —
- 2. Kocht man etwas Wein in einem Reagenzglas einigemal auf, nachdem vorher ein Stückchen weisses Wollgarn in den Wein gelegt wurde, so wird dasselbe roth gefärbt, ohne dass sich die Farbe mit Wasser wieder abwaschen lässt.
- 3. Versetzt man etwas Wein in einem Reagenzglas mit soviel Bleiessig, bis kein Niederschlag mehr entsteht, und lässt denselben absetzen, so ist die darüber stehende Flüssigkeit nur rosa gefärbt, wenn der Wein mit Fuchsin oder Kermesbeeren versetzt war; alle andern künstlich gefärbten und natürlichen Weine geben eine farblose Flüssigkeit. Zu beachten ist jedoch dabei, dass ganz kleine Mengen von Fuchsin sich der Beobachtung entziehen.

Um das Fuchsin von den Kermesbeeren zu unterscheiden, filtrirt man den Niederschlag ab und schüttelt das Filtrat mit 1—2 Cubik-Centimeter Amylalkohol tüchtig durch. Dieser entzieht der Flüssigkeit das Fuchsin und sammelt sich, schön rosa gefärbt, auf derselben.

4. In einem Reagenzglas erwärmt man den Wein und setzt ein Stückchen Stearin zu. Die geringsten Spuren Fuchsin färben das Stearin nach dem Durchschütteln blau oder violett, während bei reinem Wein dasselbe nur etwas missfarbig erscheint (Geissler). Säurefuchsin färbt jedoch das Stearin nicht, oder wenig charakteristisch, dagegen werden beide Sorten Fuchsin in minimen Spuren erkannt, wenn man das erkaltete Stearin abhebt, trocknet und in wenig Amylalkohol bei gelinder Wärme löst, wobei derselbe roth gefärbt wird (Wolf in Blankenese).

5. Ein anderes Verfahren ist gleichfalls sehr empfehlenswerth, namentlich dann, wenn die vorhergehenden Versuche nur schwache Reactionen gegeben haben.

Der Rückstand aus dem Salleron-Apparat, oder 50 Cubik-Centimeter Wein, der zur Hälfte eingedampst ist, wird nach dem Erkalten in einen Scheidetrichter gebracht und ungefähr mit dem zehnten Theil oder so viel Ammoniak versetzt, dass dasselbe vorsticht. Hierauf fügt man so lange Aether in kleinen Portionen zu, bis sich derselbe nach krästigem Umschütteln scharf auf der Obersläche der Flüssigkeit abscheidet. Die untere schmutzig-braune Schicht lässt man nun aus dem Scheidetrichter ganz absliessen und wäscht den zurückbleibenden farblosen Aether durch Schütteln mit etwas Wasser ab. Den davon wieder getrennten Aether bringt man in eine kleine Porcellanschaale, setzt etwas Essigsäure hinzu, legt 2 kleine, 3—4 Centimeter lange weisse Wollfäden hinein und lässt den Aether an der Lust verdampsen. Hierbei bilden sich am Rand des Schälchens rosa Streisen und nach dem vollständigen Verdunsten sind die Wollfäden schön roth oder rosa gefärbt.

Befeuchtet man den einen Faden mit starker Salzsäure, den andern mit Ammoniak, so verschwindet in beiden Fällen der Farbstoff der Rosanilinverbindungen und die Wolle färbt sich gelblich. — War Anilinviolett zugegen, so tritt zugleich ein grüner Farbstoff auf.

6. Man schüttelt etwas Wein wiederholt mit Amylalkohol aus, welcher durch Fuchsin und Rouge végétal roth gefärbt wird. Beim Verdunsten desselben bleibt ein schön rother Rückstand, der durch Salmiakgeist beim Erwärmen farblos, bei Gegenwart von Rosolsäure aber violett wird.

b. Erkennung der Zuckercouleur im weissen Wein.

Gebrannter und in Wasser aufgelöster Zucker (Zuckercouleur, Caramel) wird den weissen Weinen oft zugesetzt, um ihnen eine schönere, goldgelbe Farbe und das Aussehen alten Weines zu geben. Dieser Farbstoff ist ganz unschädlich, kann aber leicht entdeckt werden, wenn man etwas Wein in einem Reagenzglas mit einigen Tropfen Eiweiss schüttelt. Die gelbe Zuckerfarbe bleibt davon unverändert, während der natürliche Farbstoff des Weines gefällt und letzterer dadurch farblos wird.

Rh. Ch. 1. Bei der Prüfung auf fremde Farbstoffe ist nur das Fuchsin zu berücksichtigen.

- Dessen Anwesenheit ist durch Fällung mit Bleiessig und Ausziehen des Fuchsins mit Amylalkohol zu constatiren.
- 3. In zweifelhaften Fällen ist, wie folgt, zu verfahren:

500 CC. Wein werden in einer Schale bis auf etwa 125 CC. eingedampft, dann entfernt man die Schale vom Feuer, setzt 20 Gramm cryst. Barythydrat zu, mischt innig um die Reaction zu beschleunigen, lässt erkalten, filtrirt und wäscht den Niederschlag mit etwas Wasser, so dass das Filtrat gerade 125 CC. beträgt. Man muss sich durch Zusatz einiger Tropfen Barytkrystalle zum Filtrate überzeugen, ob die Fällung der Farbstoffe eine vollständige war, andernfalls aber die Behandlung mit Baryt wiederholen. Das Filtrat bringt man hierauf mit 50 bis 60 CC. Aether in einen Kolben von 250 CC. Inhalt, schüttelt heftig, lässt die Flüssigkeit sich scheiden, trennt die ätherische Lösung in bekannter Weise, bringt sie in eine Porzellanschale, setzt i Tropfen Essigsäure und 3-4 Tropfen destill. Wasser zu, mischt und taucht ein Flöckchen feiner, weisser Seidenfäden ein. Wenn die Fuchsinmenge im Weine nicht allzu gering war, sieht man sogleich auf Zusatz der Essigsäure die Rosafärbung des Fuchsins auftreten. Geschieht dies nicht, so lässt man den Aether vollständig verdunsten und erwärmt die zurückbleibende geringe Wassermenge vorsichtig, wodurch man die Fixirung auf der Seidenfaser erleichtert.

Nach dieser Methode soll noch ein Hundertmilliontel Fuchsin im Weine nachzuweisen sein.

19. Erkennung des Obstweines im Traubenwein.

In obstreichen Jahren wird der Wein häufig mit Aepfel- oder Birnenwein (in der Schweiz «Most» genannt) versetzt.

Es ist aber sehr schwierig, chemisch eine solche Verfälschung zu erkennen, und die Nase bietet hier ein besseres Reagenz, als die Chemie. Der Obstwein enthält zwar ca. die Hälfte mehr Extract und Asche und in letzterer die Hälfte mehr Kali als der Traubenwein und dürfte also eine Vermischung daran zu erkennen sein, aber in den meisten Fällen wird der Obstmost schon beim Keltern gewöhnlich mit 10—20% Wasser vermischt, um mehr Ausbeute zu erhalten und um den von Pectinstoffen dick trüben Most schneller zu klären. In diesem Falle ist dann die Extract- und Aschenmenge dem Traubenwein ziemlich gleich.

Ferner enthält der Obstwein keine Weinsteinsäure, sondern nur Aepfelsäure, es kann aber auch letztere nicht zum Nachweis des Obstweines dienen, da bekanntlich auch geringe Weinjahre mehr Aepfelsäure als Weinsäure im Wein erzeigen.

Verdampft man dagegen solchen gemischten Wein bis zum Anbrennen des Extractes, so entwickelt sich der Geruch nach Aepfeln oder Birnen. Schärfer tritt dieser Geruch noch hervor, wenn man einige Tropfen Schwefelsäure und ein kleines Krystallstückehen von doppelchromsauren Kali vorher zusetzt.

Aepfel- und Birnenweine sind in ihrer chemischen Zusammensetzung fast gleich, dagegen hat der Birnenwein gewöhnlich ein feineres Bouquet als der erstere.

Als Minimum und Maximum vieler Analysen solcher Obstweine, ohne Wasserzusatz, erhielt ich folgende Gehaltsverhältnisse:

Specif. G	pecif. Gewicht des vergohrenen							(Obstweines 1,0025—1,0045.					
Alkohol						•				4	0/o	— 6	Gew.	0/o
Freie Sät	ure	al.	s A	lep	fels	säui	re			0,7	>	— 1,3	•	>
Extract		•	•							2,5	>	— 3,5	>	>
Asche			•	•						0,25	>	0,40	•	•
Phosphor.	säu	re		•		•				0,010	>	0,020	*	*
Kali .	•		•	•	•				•	0,10	>	o, 1 5	*	•
Kalk								•	•	0,10	>	-0,12	*	*
Magnesia	!									0,01	*	-0,12	*	*

Man hat behauptet, dass die *Phosphorsäure* im Obstwein an *Kalk*, im Traubenwein an *Magnesia* gebunden sei und dass desshalb ein grösserer Kalkgehalt im Wein für Zusatz von Obstwein spreche. Der Kalkgehalt ist aber im Obstwein ziemlich gleich gross und ausserdem schwankt der Kalkgehalt der Weine je nach dem Alter derselben, so dass auch dieses Erkennungszeichen dahinfällt.

Allgemeine Betrachtungen zu den Weinuntersuchungen.

Am Schlusse dieses wichtigen Kapitels angelangt, werfen wir noch einen kurzen Rückblick auf dasselbe.

Nach den auf Seite 84 u. ff. gemachten Bemerkungen haben wir uns jetzt überzeugen können, dass die analytischen Methoden zur Bestimmung der einzelnen Weinbestandtheile an und für sich durchaus keine grossen Schwierigkeiten in der Ausführung bieten, dass sie aber trotzdem in ihren Resultaten manchmal so weit von einander abweichen können, dass Zahlendifferenzen entstehen, die für die Begutachtung eines Weines zu verschiedenen Schlüssen führen müssen.

Haben wir z. B. die Extractbestimmung bei 80° oder indirect nach Balling vorgenommen, so kann derselbe Wein 2°/0 oder 1,8°/0 Extract ergeben, was von entscheidendem Einfluss auf das Gutachten über seine Realität, resp. über allfälligen Wasserzusatz durch Gallisiren, Petiotisiren oder dergl. sein kann.

Es ist daher der Wunsch aller Nahrungsmittel-Chemiker, zu einheitlichen Methoden zu gelangen, gerade bei Weinuntersuchungen ein sehr gerechtfertigter. So lange solche aber nicht existiren, ist es um so mehr nothwendig, ja sogar die Pflicht jedes Chemikers, in seinem Expertenbericht die Methoden kurz anzugeben, nach welchen er gearbeitet hat, damit bei Control-Analysen von einem andern Chemiker nach denselben Methoden gearbeitet werden kann.

Hierdurch werden schon viel Unannehmlichkeiten aus dem Weg geräumt, die bisher zu Controversen Anlass gegeben haben, aber damit allein sind die Schwierigkeiten der Weinuntersuchungen noch lange nicht beseitigt. Der Analytiker kann nur dann die erhaltenen Quantitätsverhältnisse der einzelnen Weinbestandtheile wirklich verwerthen, wenn er auch önochemische Kenntnisse besitzt, d. h. wenn er die Gehaltsverhältnisse der einzelnen Weinsorten einer Gegend, eines Jahrganges und dergl. auch wirklich kennt.

Die Weine aller Länder enthalten die gleichen Weinbestandtheile, und nur in ihren quantitativen Verhältnissen unterscheiden sie sich. Desshalb halten wir es auch für einen grossen Fehler, dass verschiedene Weinchemiker von bestimmten Grenzzahlen nichts mehr wissen wollen. Werfen wir diese über den Haufen, so haben wir gar keine Anhaltspunkte mehr für die Beurtheilung der Weine und stehen rathlos da.

Was soll man z. B. dazu sagen, dass von einem Chemiker ein französischer Rothwein des letzten Jahres mit 6,5 Vol. Procent Alkohol 5,2% Säure und 1,8% Extract für real erklärt wurde, «weil es ja viele reale Weine mit diesen Gehaltsverhältnissen gäbe»!

Ein anderer Chemiker erklärte ferner einen sehr geringen weissen Wein, der von Haus aus 12°/00 Säure und 2°/0 Extract enthält, für real, weil er bei der Untersuchung einen «hohen» Säuregehalt von 9°/00, und einen Extractgehalt von 0,75°/0, nach Abzug der Säure, ergeben hatte!

Solche Chemiker sollten keine Weinuntersuchungen machen, denn sie bewegen sich auf einer terra incognita und haben keinen Begriff von önochemischen Kenntnissen.

Anderseits warnt Prof. Fleck in Dresden davor einen untersuchten Wein für ächt zu erklären, da die Kunstweinfabrikation es dahin gebracht habe, ohne Zuhülfenahme von Traubenmost sehr gute Weinsorten täuschend nachzuahmen, so dass weder die Zunge des Kenners, noch die genaueste chemische Untersuchung im Stande sei, unter allen Umständen den Kunstwein vom Naturwein zu unterscheiden. Man solle nur sagen, dass der Wein die Eigenschaften eines ächten Weines theile.»

Es ist nicht zu leugnen, dass die Kunstweinfabrikation durch die Chemie bedeutend vervollkommnet worden ist, und dass sie jetzt Weine zu erstellen vermag, bei denen man mit der gewöhnlichen Bestimmung der Hauptbestandtheile nicht mehr auskommt; aber zu oben genannten Resultaten ist dieselbe noch nicht gelangt und bei der chemischen Analyse solcher Weine, *ohne Traubensaft*, haben sich bis jetzt noch Differenzen genug gegenüber wirklichen Weinen ergeben.

Sollte es wirklich einmal gelingen, den Kunstwein ohne Traubensaft so zu erstellen, dass weder die Zunge des Kenners, noch die genaueste chemische Analyse ihn zu unterscheiden vermag, so gebührt dem Erfinder eine Nationalbelohnung und ein Denkmal, denn er hat uns ein Getränke verschafft, welches ohne Einfluss der Witterung und andern Verhältnissen stets von gleicher Güte und Beschaffenheit zu billigem Preise zu erstellen ist.

Bei Abfassung seines Gutachtens thut der Chemiker gut, nicht nur die trockenen Zahlen der Analyse anzuführen, sondern auch wie sich dieselben zu einem natürlichen Wein gleicher Gegend verhalten. Der Laie sieht dann sofort selbst den Unterschied und wird dann die daraus abgeleiteten Schlüsse des Chemikers um so eher begreifen.

Möge sich jeder Chemiker wohl hüten, einen Wein für gefälscht zu erklären, wenn er nicht durch wiederholte Analysen davon überzeugt ist. Sprechen jedoch alle Factoren dafür, so soll er aber auch den Muth haben, dafür einzustehen, denn schliesslich erscheint der Chemiker in den Augen des Fälschers ebenso lächerlich, wenn er eine gefälschte Waare für real erklärt, wie ein anderer Chemiker, der eine ächte Waare für gefälscht hält. In beiden Fällen wird die Wissenschaft discreditirt und das Vertrauen des Publikums schwindet!

Verordnung

betreffend die Kontrolirung des Weinverkehrs im Kanton Zürich

vom 2. October 1880.

- § 1. Die einfache Bezeichnung Wein darf im Verkehr nur demjenigen Getränke beigelegt werden, welches durch Gähren des reinen Traubensaftes ohne irgend einen Zusatz entstanden ist.
- § 2. Weinhaltige Getränke, welche durch Zusätze zum reinen Traubensast gewonnen worden sind, wie zum Beispiel der gallisirte und der chaptalisirte Wein, sind nach dem Versahren, nach welchem dieselben bereitet worden sind, zu benennen, also «gallisirter Wein» u. s. w.
- § 3. Weinähnliche Getränke, welche durch Zusammenmischen von Weinbestandtheilen oder aus Trestern mit Zusatz von Zucker und Wasser bereitet worden sind, müssen als Kunstwein deklarirt werden.
- § 4. Der Verkäufer von Wein oder weinhaltigen Getränken hat auf Verlangen dem Käufer, sowie bei Entnahme von Proben zur Untersuchung auch den Behörden richtig anzugeben, ob dieselben rein oder coupirt seien, und aus welchen Weingegenden und von welchen Jahrgängen dieselben herstammen.
- § 5. Jedes gesundheitsschädliche Verfahren beim Klären und Schönen, sowie überhaupt bei der Behandlung des Weines oder Weinmostes, bei letzterem namentlich die Anwendung von Mitteln zur Verhinderung der ersten Gährung, ist unzulässig.
- § 6. Das Färben von Weisswein und das Verstärken der Farbe von Rothwein auf anderm Wege als durch Weinmischung sind untersagt.
- § 7. Gegypste (platrirte) Weine, wenn sie nicht ausdrücklich als Coupir- oder Verschnittweine bezeichnet sind, dürsen höchstens 2 Gramm Kaliumsulfat (entsprechend 1,124 Gramm Schwefelsäurehydrat) pr. Liter enthalten. Weine, welche als Krankenweine verkauft werden, und die mit gegypstem Wein coupirten Weine dürsen höchstens 1 Gramm Kaliumsulfat (entsprechend 0,562 Gramm Schwefelsäurehydrat) pr. Liter enthalten.

Wein-Untersuchungsmethoden

vereinbart in der VI. Generalversammlung des Vereins analytischer Chemiker*).

I. Bestimmung des specifischen Gewichtes.

Dieselbe hat mittelst Westphal'scher Waage oder mittelst Pyknometer und stets bei 15° C. zu erfolgen.

II. Bestimmung des Extractes.

Eine bei 15 °C. abgemessene Weinmenge, jedoch nicht weniger als 10 CC. und nicht mehr als 50 CC., wird in einer Platinschaale im Dampfbade bis zur Extractdicke eingedunstet und alsdann in einem Trockenschranke bei 100 °C. bis zum constanten Gewichtsverluste getrocknet.

Constanter Gewichtsverlust ist eingetreten, wenn von 3 Wägungen die zweite gegenüber der ersten und die dritte gegenüber der zweiten gleiche Gewichtsminderung während gleicher Zeiträume erleiden.

Zwischen zwei Wägungen ist 15 Minuten zu trocknen.

III. Mineralbestandtheile.

Als solche werden die unverbrennlichen Weinbestandtheile in der Form bezeichnet, wie sie beim Veraschen des Extractes erhalten werden. Zur Entfernung kohliger Bestandtheile ist wiederholtes Befeuchten mit Wasser, Trocknen und Glühen anzuwenden.

^{*)} Als der Verein analytischer Chemiker die im Kapitel «Wein» erwähnten Methoden der «Rheinischen Chemiker» modificirte, war das vorliegende Buch bereits im Druck soweit vorgeschritten, dass die adoptirten Methoden nicht mehr im Satz aufgenommen werden konnten, weshalb wir dieselben jetzt in einer besondern Beilage folgen lassen.

Dietzsch, Nahrungsmittel, 4. Auflage.

IV. Säure.

Die Bestimmung der Acidität findet alkalimetrisch statt nach Entfernung der Kohlensäure durch Schütteln. Aus der verbrauchten Menge alkalimetrischer Flüssigkeit ist die Säure durch Rechnung auf Weinsteinsäure zu bestimmen.

V. Glycerin.

1. Die Bestimmung des Glycerins hat bei zuckerarmen (bis 0,5 %) Weinen nach folgender Methode zu geschehen:

100 CC. Wein werden nach dem Entgeisten mit Kalk oder Magnesia versetzt und zur mässigen Trockne eingedampst; man kocht den Rückstand mit 90% leigem Alkohol aus, filtrirt ab und verdunstet den Auszug zur Trockne. Der nun verbleibende Rückstand wird, je nach der Menge, in 10—20 CC. absolutem Alkohol gelöst und darauf mit 15—30 CC. Aether versetzt. Sobald sich die Alkohol-Aether-Lösung geklärt hat, giesst man sie von der an der Glaswandung hastenden Fällung ab, verdunstet sie in einem leichten Stöpselglase mit weiter Oeffnung, trocknet sie bis zum constanten Gewichtsverlust und wägt.

2. Bei zuckerreichen (mehr als $0,5^{0}/0$) Weinen ist diese Methode in folgender Weise zu erweitern:

100 CC. Wein werden in einer Porcellanschaale im Dampfbade bis zur Consistenz eines dünnen Syrups eingedunstet, derselbe wird alsdann mit 100—150 CC. absolutem Alkohol (je nach der vorhandenen Zuckermenge) in einen Glaskolben gebracht, hierzu fügt man alsdann auf I Theil des angewandten Alkohol I¹/₂ Theil Aether, schüttelt gut durch und lässt so lange stehen, bis die Flüssigkeit vollkommen klar geworden ist. Die das Glycerin enthaltende klare Aether-Alkohol-Lösung wird von dem Bodensatze abgegossen, noch einige Male mit etwas Aether-Alkohol (1¹/₂: I) nachgespült. Die Lösung wird alsdann durch Destillation vom Aether-Alkohol befreit, darauf mit Hilfe von Wasser aus dem Destillirkolben in eine Porcellanschaale gebracht und darauf weiter wie bei I. angegeben verfahren.

3.' Bei allen Glycerin-Bestimmungen ist auf die durch Verdunstung mit den Lösungsmitteln desselben verloren gehende Glycerinmenge Rücksicht zu nehmen und zwar ist für je 100 CC. verdunstete Flüssigkeit 0,100 Gramm (wohl richtiger 0,150 Gramm) zu der gewogenen Glycerinmenge zu addiren.

Digitized by Google

4. Bei zuckerreichen Weinen ist stets das erhaltene Glycerin auf Zucker zu prüsen und derselbe, falls solcher vorhanden, nach Soxhlet's oder Knapp's Methode zu bestimmen.

VI. Alkohol.

Die Bestimmung hat nach der Destillationsmethode in Glasgefässen zu geschehen.

Die gefundenen Alkoholmengen sind in der Weise anzugeben: In 100 CC. Wein waren bei 150 C. x Gramm oder CC. Alkohol enthalten.

VII. Polarisation.

- 1. Die Entfärbung des Weines hat in der Regel mit Bleiessig zu geschehen.
- 2. Zum Filtrate des mit Bleiessig gefällten Weines ist ein kleiner Ueberschuss von kohlensaurem Natron zu setzen. 40 CC. Weisswein werden mit 2 CC. Bleiessig, 40 CC. Rothwein mit 5 CC. Bleiessig versetzt, also 40 CC. auf 42 CC. oder 45 CC. gebracht, abfiltrirt und zu 21 CC. oder 22,5 CC. Filtrat, 1 CC. gesättigte Lösung von kohlensaurem Natron gethan.
- 3. Die Construction des Apparates, sowie die angewandte Rohrlänge sind anzugeben, resp. auf 200 Millimeter des Wildschen Polaristrobometers zu berechnen.
- 4. Als mit unvergohrenen Stärkezuckerresten behaftet wird jede Probe betrachtet, welche nach dem Behandeln mit Bleiessig bei 220 Millimeter Rohrlänge mehr als 0,5° nach rechts dreht, sofern dieselbe nach einem Invertirungsversuch das gleiche oder nur ganz schwach verminderte Rechtsdrehungsvermögen zeigt.
- 5. Weine mit einem Rechtsdrehungsvermögen von 0,30 oder weniger werden als nicht mit unreinem Stärkezucker gallisirt betrachtet.
- 6. Solche mit einem Drehungsvermögen von 0,3° bis 0,5° sind nach dem Alkoholverfahren zu behandeln.
- 7. Stark linksdrehende Weine müssen einem Gährungsversuch unterworfen und dann auf ihr optisches Verhalten geprüft werden.

VIII. Zucker.

Die Bestimmung desselben findet nach Soxhlet's oder Knapp's Verfahren statt. Der Nachweis unvergohrenen Rohrzuckers ist durch Inversion zu führen.

IX. Weinstein.

Eine Weinsteinbestimmung als solche ist zu unterlassen.

X. Weinsteinsäure, Aepfelsäure, Bernsteinsäure.

- 1. Nach dem Verfahren von Schmitt und Hieppe.
- 2. Die Weinsteinsäure wird nach der modificirten Berthelot-Fleurieuschen Methode bestimmt.
- 3. Erfolgt auf Zusatz von I Gramm fein gepulverter Weinsteinsäure zu 100 CC. Wein keine Ausscheidung von Weinstein, sondern bleibt die Lösung klar, so muss die Modification des *Berthelot-Fleurieu*-schen Verfahrens zur Bestimmung der freien Weinsteinsäure angewendet werden.

XL Farbstoffe.

- 1. Bei der Prüfung auf fremde Farbstoffe sind nur die Theerfarbstoffe zu berücksichtigen.
- 2. Hiebei ist besonders Rücksicht zu nehmen auf das spectroskopische Verhalten der Rosanilin-Farbstoffe in den mittelst Amylalkohol bewirkten Ausschüttelungen des Weines vor und nach der Uebersättigung desselben mit Ammoniak.
- 3. Der qualitative Nachweis der Thonerde ist zur Constatirung eines geschehenen Alaunzusatzes nicht ausreichend.

XII. Stickstoff.

Die Bestimmung desselben ist nach den bekannten Methoden auszuführen.

XIII. Citronensäure.

Dieselbe ist qualitativ als citronensaures Baryum nachzuweisen.

XIV. Schwefelsäure.

Die Bestimmung derselben hat im Weine direct nach dem Ansäuern mit Salzsäure zu geschehen.

XV. Chlor.

Die Bestimmung des Chlors findet in dem mit Salpetersäure aufgenommenen Verkohlungsrückstande des Extraktes nach *Volhard*'s Methode statt.

XVI. Kalk, Magnesia, Phosphorsäure.

Dieselben werden in der mit Soda und Salpeter geschmolzenen Weinasche bestimmt, die Phosphorsäure nach der Molybdän-Methode.

XVII. Kali.

Entweder in der Weinasche als Kaliumplatinchlorid oder nach Kayser's Methode direct in dem Weine zu bestimmen.

XVIII. Gummi.

Der Nachweis eines Gummizusatzes erfolgt durch Alkoholfällung. 4 CC. Wein werden mit 10 CC. 96 % igem Alkohol vermischt, wodurch ein klumpiger, zäher, kleistriger Niederschlag bei mit arabischem Gummi versetzten Wein ensteht, während er bei Naturweinen zuerst nur opalisirend, später flockig wird.



Tabelle

zur Ermittlung des Extractgehaltes klarer Decoctions- und Infusionswürzen und entalkoholter Bierextractlösungen von Schultze.

Wenn 1 cc titrimetr. klarer Würze bei 15º wiegt,	so ist der Extractgehalt in		Wenn I cc titrimetr. klarer Würze bei 15º wiegt,	Extrac	t der tgehalt n	Wenn 1 cc titrimetr. klarer Würze bei 15º wiegt,		t der tgehalt n	cc titrimetr. Würze bei wiegt,	so ist der Extractgehalt in	
n 1 cc er W 15° v	100 g 100 ec		n 1 cc er W 150 w	100 g	100 cc	n 1 cc er W	100 g 100 cc		n 1 cc er W	100 g 100 cc	
dieser Würze			Wenn 1 klarer 15º	dieser Würze		Wenn 1 klarer 15º	dieser	Würze	Wenn 1 klarer 150	dieser Würze	
g	g	g	g	g	g	g	g	g	g	g	g
1,0000	0,00	0,00	1,0035	0,92	0,92	1,0070	1,82	1,83	1,0105	2,71	2,74
1,0001	0,03	0,03	1,0036	0,94	0,94	1,0071	1,84	1,85	1,0106	2,74	2,77
1,0002	0,05	0,05	1,0037	0,97	0,97	1,0072	1,87	1,88	1,0107	2,76	2,79
1,0003	0,08	0,08	1,0038	1,00	1,00	1,0073	1,90	1,91	1,0108	2,79	2,82
1,0004	0,10	0,10	1,0039	1,02	1,02	1,0074	1,92	1,93	1,0109	2,82	2,85
1,0005	0,13	0,13	1,0040	1,05	1,05	1,0075	1,95	1,96	1,0110	2,84	2,87
1,0006	0,16	0,16	1,0041	1,08	1,08	1,0076	1,97	1,98	1,0111	2,87	2,90
1,0007	0,18	0,18	1,0042	1,10	1,10	1,0077	2,0 0.	2,02	1,0112	2,89	2,92
1,0008	0,21	0,21	1,0043	1,13	1,13	1,0078	2,02	2,04	1,0113	2,92	2,95
1,0009	0,24	0,24	1,0044	1,15	1,16	1,0079	2,05	2,07	1,0114	2,94	2,97
1,0010	0,26	0,26	1,0045	1,18	1,19	1,0080	2,07	2,09	1,0115	2,97	3,00
1,0011	0,29	0,29	1,0046	1,21	1,22	1,0081	2,10	2,12	1,0116	2,99	3,02
1,0012	0,31	0,31	1,0047	1,23	1,24	1,0082	2,12	2,14	1,0117	3,02	3,06
1,0013	0,34	0,34	1,0048	1,26	1,27	1,0083	2,15	2,17	1,0118	3,05	3,09
1,0014	0,37	0,37	1,0049	1,29	1,30	1,0084	2,17	2,19	1,0119	3,07	3,11
1,0015	0,39	0,39	1,0050	1,31	1,32	1,0085	2,20	2,22	1,0120	3,10	3,14
1,0016	0,42	0,42	1,0051	1,34	1,35	1,0086	2,23	2,25	1,0121	3,12	3,16
1,0017	0,45	0,45	1,0052	1,36	1,37	1,0087	2,25	2,27	1,0122	3,15	3,19
1,0018	0,47	0,47	1,0053	1,39	1,40	1,0088	2,28	2,30	1,0123	3,17	3,21
1,0019	0,50	0,50	1,0054	1,41	1,42	1,0089	2,30	2,32	1,0124	3,20	3,24
1,0020	0,52	0,52	1,0055	1,44	1,45	1,0090	2,33	2,35	1,0125	3,23	3,27
1,0021	0,55	0,55	1,0056	1,46	1,47	1,0091	2,35	2,37	1,0126	3,25	3,29
1,0022	0,58	0,58 0,60	1,0057	1,49 1,51	1,50 1,52	1,0092 1,0093	2,38 2,41	2,40 2,43	1,0127 1,0128	3,28 3,30	3,32 3,34
1,0023 1,0024	0,60 0,63	0,63	1,0058 1,0059	1,54	1,55	1,0093	2,43	2,45	1,0128	3,33	3,37
1,0024	0.66	0,66	1.0060	1,56	1,57	1,0095	2,46	2,48	1,0130	3,35	3,39
1,0025	0,68	0,68	1,0061	1,59	1,60	1,0096	2,48	2,50	1,0130	3,38	3,42
1,0026	0,00	0,71	1,0061	1,62	1,63	1,0097	2,51	2,53	1,0131	3,41	3,46
1,0028	0,73	0,73	1,0063	1,64	1,65	1,0098	2,53	2,55	1,0132	3,43	3,48
1,0029	0,76	0,76	1,0064	1,67	1,68	1,0099	2,56	2,59	1,0134	3,46	3,51
1,0030	0.79	0,79	1.0065	1,69	1,70	1,0100	2,58	2,61	1.0135	3,48	3,53
1,0030	0,81	0,81	1,0066	1,72	1,73	1,0101	2,61	2,64	1,0136	3,51	3,56
1,0032	0,84	0,84	1,0067	1,74	1,75	1,0102	2,64	2,67	1,0137	3,54	3,59
1,0033	0,87	0,87	1,0068	1,77	1,78	1,0103	2,66	2,69	1,0138	3,56	3,61
1,0034	0,89	0,89	1,0069	1,79	1,80	1,0104	2,69	2,72	1,0139	3,59	3,64
- 1			, ,	1	1 1			' 1	'		

u, s. w. Durch Verdoppelung der Decimalen im spec. Gewicht erhält man die doppelte Menge Extract bis zu 16 Procent.

Das Bier.

Nach dem deutschen Reichsgesetz ist unter «Bier» «nur ein durch weinige Gährung ohne Destillation erzeugtes und noch in einem gewissen Stadium der Nachgährung befindliches Getränk zu verstehen, welches ausschliesslich aus Gerstenmalz, Hopfen, Hefe und Wasser gebraut wird. Alle übrigen aus sonstigen Materialien erzeugten ähnlichen Getränke dürfen nur unter andern, sie bestimmt unterscheidenden Bezeichnungen, z. B. «Reisbier» verkauft werden.»

Dieser etwas rigorösen Auffassung hat sich auch der deutsche Brauerbund angeschlossen, obgleich eine Menge wirklicher guter Biere existiren, die nicht nur aus Gerstenmalz, sondern auch mit Zusatz von Reis, Mais oder Weizen gebraut werden, ohne dass sie als solche bezeichnet sind.

Bayern ist diesem Reichsgesetz schon seit 1861 vorausgegangen, indem es nur Gerstenmalz und Hopfen zur Bereitung der Braunbiere für zulässig erklärt und das Malzaufschlaggesetz vom Mai 1868 bestimmt ausdrücklich, dass statt Malz keine Stoffe irgend welcher Art als Zusatz oder Ersatz, oder ein ungemalztes Getreide für sich oder in Vermischung mit Gerstenmalz gebraucht werden dürfen.

Hiermit sind alle Surrogate für Malz und Hopfen ausgeschlossen, die bisher in andern Staaten eine grosse Rolle spielten und wohl auch noch spielen.

Der chemische Process, welcher der Bierbereitung zu Grunde liegt, zerfällt in 4 Haupttheile:

- Der Ueberführung des Stärkemehls der Gerste in Malz-Zucker (Maltose) durch Diastase, welche beim Malzen des Getreides entsteht.
- 2. der Abkochung oder Infusion des Malzes und des Hopfens mittelst Wassers (Maischung), wobei Maltose und Dextrin aus-

- gezogen und ein Theil der stickstoffhaltigen Bestandtheile des Getreides, der Kleber, in lösliche Peptone und Parapeptone umgewandelt wird.
- 3. Der Umwandlung dieses Auszugs (Würze) durch Zusatz von Hefe in Alkohol und Kohlensäure durch die Gährung.
- 4. Der Nachgährung des Bieres in den Lagerfässern.

Dem Alkohol verdankt das Bier seine berauschende Kraft, der Kohlensäure seinen erfrischenden prickelnden Geschmack. Der Zusatz von Hopfen gibt wegen des Hopfenöls dem Bier den beliebten aromatisch bitterlichen Geschmack, dessen Aroma durch kein Surrogat zu ersetzen ist; ausserdem bewirkt er durch seinen Gerbstoffgehalt die raschere Abscheidung gewisser stickstoffhaltiger Bestandtheile der Würze (Kleber) und schnellere Klärung des Bieres; schliesslich dient er dazu, den allzuraschen Gährungsprocess desselben zu mässigen, sowie anderseits die Haltbarkeit des Bieres zu verlängern.

Die nach der Gährung im Bier ausser Alkohol, Kohlensäure und den Hopfenbestandtheilen noch zurückbleibenden Stoffe: unvergohrener Zucker (Maltose), Dextrin, Eiweisssubstanzen (Peptone), etwas Fett und Glycerin, sowie phosphorsaure Salze aus der Gerste bedingen die nährende Kraft des Bieres. Auch kleine Mengen von Bernsteinsäure, Milchsäure und Essigsäure finden sich vor und sind die Ursache, dass jedes Bier, auch nach Verjagen der Kohlensäure, noch sauer reagirt, was man oft irriger Weise als Zeichen eines verdorbenen, sauer gewordenen Bieres betrachtet.

Die Verschiedenheit der Biere in Bezug auf Aussehen und Geschmack hängt in Bezug auf die dunkle Farbe von der grössern oder geringern Menge Farbmalz, bei den hellen Bieren von Grünmalz ab, in Bezug auf die Klarheit vom Verlauf der Gährung und in Bezug auf den Geschmack vom richtigen Verhältnisse der einzelnen Hauptbestandtheile unter einander, sowie von Bitterstoffen und Gewürzen, die je nach lokalen Gewohnheiten den Bieren zugesetzt werden. — Auch die Art der Gährung hat Einfluss auf die Qualität des Bieres. Oberjährige Biere, d. h. solche, welche mittelst rasch verlaufender Gährung bei höherer Temperatur erstellt werden, sind weniger haltbar als unterjährige, weil die stickstoffhaltigen Bestandtheile (Kleber, Peptone) bei letzteren vollständiger abgeschieden werden.

Zu den oberjährigen Bieren gehören die gewöhnlichen Schank- und Lokalbiere, sowie die meisten norddeutschen und englischen Biere, zu den unterjährigen alle bayrischen, österreichischen und viele schweizeri; schen Biere.

Export- oder Flaschenbiere, deren Versandt in den letzten Jahren sich bis in die fernsten Länder erstreckt hat, werden aus stärkerer Würze gebraut und erhalten kurz vor dem Abfüllen auf Flaschen einen kleinen Zusatz von 90 % Sprit.

Bock- und Salvatorbiere sind besonders extract- und zuckerreiche Biere.

Viele dieser Biere werden auch vor dem Versandt pasteurisirt, d. h. durch Einstellen der verkorkten Flaschen in warmes Wasser von 48—54° C. werden die im Bier noch befindlichen mikroskopischen Fermente zerstört, wodurch das Bier grössere Haltbarkeit erlangt.

Als weitere Conservirungsmittel des Bieres auf Fässern und in Flaschen werden auch Salicylsäure oder doppeltschwefligsaurer Kalk verwendet. Ein geringer Zusatz der erstern ist wohl als unschädlich zu betrachten, nicht so der Zusatz des doppeltschwefligsauren Kalkes, der unter Umständen soviel schweflige Säure in das Bier bringen kann, dass dadurch (wie beim Wein) Kopfschmerzen und dergl. entstehen können.

An Malzextract reiche Biere nennt man vollmundig, substantiös, die an Extract armen, aber alkoholreichen Biere heissen magere oder trockne Biere.

Von obigen Bieren unterscheiden sich gewisse Lokalbiere durch ihre Bereitung, Aussehen und Geschmack. So z. B. das Weissbier, die Gose, Mumme, Köstritzer Bier, Broyhahn u. s. w.

Diese werden entweder gar nicht gehopft oder werden mit Weizenmalz und Gewürzen bereitet; Weissbiere erhalten auch einen kleinen Zusatz von Weinsteinsäure. Diese Specialitäten können natürlich nicht nach den allgemeinen Normen für Bier beurtheilt werden.

Wenden wir uns nun zu den Surrogaten, welche in manchen Brauereien anstatt des Malzes gebraucht werden, so sind dies hauptsächlich künstlicher Traubenzucker (Stärkezucker- oder Stärkesyrup, Kartoffelzucker) oder brauner Syrup (Melasse) und Glycerin, ferner Reis, Mais oder Waizen.

Da weder der künstliche Traubenzucker noch der Melassesyrup die *Proteinstoffe* und die *Phosphorsäure* des Gerstenmalzes enthalten, statt deren aber bis zu 25 % unvergährbare Substanzen, welche mit in das Bier übergehen, so ist es klar, dass dadurch der Gehalt des

Bieres bedeutend verringert werden muss. Gegen die Verwendung von Reis, Mais oder Weizen lässt sich vom gesundheitspolizeilichen Standpunct nichts einwenden, doch enthalten auch sie weniger Proteïnstoffe und Phosphorsäure als die nur aus Gerstenmalz gebrauten Biere.

Der Zusatz von Glycerin hat den Zweck, an Hopfen zu sparen, aber dennoch das Bier haltbar und vollmundig zu machen. Da ausserdem anstatt des chemisch reinen Glycerins häufig genug gewöhnliches unreines Glycerin genommen wird, so kommt auch Ameisensäure, Oxalsäure oder andere Fettsäuren mit ins Bier, was jedenfalls den Geschmack desselben nicht verbessert.

Um die Bitterkeit des Hopfens zu vermehren, oder als Surrogat für einen Theil desselben zu dienen, mehr aber wohl noch, um den lokalen Verhältnissen zu genügen, werden häufig bittere Pflanzentheile, wie Enzianwurzeln, Cardobenedictenkraut, Biberklee, Wermuth u. s. w. dem Bier zugesetzt. Diess geschieht jedoch in so kleinen Mengen, dass von einer Gesundheitsschädlichkeit derselben keine Rede sein kann. Aber auch wirklich giftige Stoffe wie Aloe, Quassia, Picrinsäure und Picrotoxin hat man schon öfters, namentlich in englischen Bieren, gefunden, doch kommen bei uns derartige Verfälschungen gar nicht, oder doch nur höchst ausnahmsweise vor. Namentlich hat sich auch das Gerücht von grossen Mengen Herbstzeitlose (Colchicum autumnale), welche in Bierbrauereien Verwendung fände, als ganz grundlos herausgestellt. Die Brauer sind in dieser Beziehung besser, als ihr Ruf, und der beste Beweis dafür, dass die Verwendung giftiger Substanzen nicht so oft vorkommt, liegt wohl darin, dass die Herren Brauer gewöhnlich ihre eigenen, besten Gäste sind und ihr eigenes Bier nicht gerade in homöopathischen Dosen trinken.

Anstatt des Farbmalzes, d. h. dunkel gebrannten Malzes zum Braunfärben des Bieres wird oft gebrannter Zucker (Couleur) oder auch ein Auszug von Cichorienextract, oder Lackritzensaft gebraucht.

Hierdurch werden dem Bier keine gesundheitsschädlichen Stoffe zugeführt, doch sucht man hellern Bieren dadurch den Anschein besserer Qualität und grössern Malzextractgehaltes zu geben. In *Bayern* hat der oberste Gerichtshof vor einigen Jahren sich dahin ausgesprochen, dass die Verwendung von Biercouleur zum Zweck des Dunkelfärbens eine Uebertretung des Art. 7 des Malzaufschlaggesetzes und der Verkauf so gefärbter Biere eine Uebertretung des § 267, Ziff. 7 des Reichsstrafgesetzbuches bildet.

Den häufigen Klagen über Kopfschmerzen, Herzklopfen, Schwindel, Diarrhöe u. s. w. nach dem Genuss von Bier, welche vom Publicum

sofort giftigen Substanzen zugeschrieben werden, liegen gewöhnlich ganz andere Ursachen zu Grunde:

Vorerst darf nicht übersehen werden, dass die jetzt fast ausschliesslich getrunkenen Exportbiere meistens 5-6 Vol. Procent Alcohol enthalten. Dieser macht sich zwar im einzelnen Glas Bier nicht bemerkbar, steigert sich aber doch schon im Liter auf 50-60 Cubik-Centimeter und kann bei noch grösserm Consum schon für sich allein Kopfschmerzen verursachen.

Ist nun zum Bier für einen Theil des Malzes unreiner Kartoffelstärkesyrup oder unreines Glycerin genommen worden, so können dadurch auch Gesundheitsstörungen hervorgerusen werden. Ferner erzeugen schlecht vergohrene Biere, die noch viel Hesenstoffe und Kleber enthalten, sowie umgeschlagene Biere, deren Essigstich durch Pottasche oder Soda verdeckt wurde, leicht Leibschmerzen oder Diarrhöe.

Ebenso schädlich wirkt die Benutzung schlechter, verdorbener Gerste.

Nicht zu unterschätzen ist ferner der längere Aufenthalt in schlecht ventilirten Localen, die mit Kohlensäure, Tabaksrauch und Ausdünstungsstoffen aller Art erfüllt sind. Dies allein kann schon Herzklopfen, Schwindel und Kopfweh verursachen.

Aber auch die Individualität des Einzelnen spielt bei solchen Klagen über vergiftetes Bier eine grosse Rolle. Es gibt Leute, die behaupten, von diesem oder jenem Bier nachtheilige Wirkungen gespürt zu haben, während andere gerade diese Sorte als reines, gutes Bier jedem andern vorziehen.

Die jetzt so beliebten Bierpressionen geben dem Bier oft einen unangenehmen Geschmack, wenn zur Entwickelung der Kohlensäure bituminöse Kreide und gewöhnliche Salzsäure genommen wird; auch werden die Luftkessel und Leitungsröhren dieser Apparate oft nicht sauber geputzt und sind daher voll Schleim und Schmutz. Desshalb bestehen in verschiedenen Staaten jetzt spezielle Vorschriften über die Verwendung dieser Apparate, von welchen wir beispielsweise am Schluss des Kapitels die Verordnung der Stadt Zürich folgen lassen.

Solche Bierpressionen ganz zu verbieten, wie es in Bayern der Fall ist, liegt in andern Ländern, wo oft verschiedene Biere in einer Wirthschaft gehalten werden, oder wo auch Wein getrunken wird, weder im Interesse des Wirthes, noch in dem der Consumenten, und auch nicht im Interesse des öffentlichen Wohles, da durch sie das Bier im Fass länger frisch erhalten wird.

Eigenschaften eines guten Bieres.

Die Anforderungen, welche wir an ein gut gebrautes Bier zu stellen berechtigt sind, sind folgende:

1. Es muss glanzhell und so durchsichtig sein, dass man Gegenstände hinter dem Glas deutlich erkennen kann (Weissbiere und andere Specialitäten ausgenommen).

Unvollständig vergohrene Biere haben noch einen grössern Gehalt von Hefe und Kleber, der namentlich dem Bier unangenehme Eigenschaften ertheilt, wenn er in Essigsäure aufgelöst ist. So lange aber noch Hefe im Bier ist, befindet sich dasselbe im Zustande der Umwandlung und die Hefe selbst geht leicht in Sauerhefe über, wodurch Essigsäure und Milchsäure entstehen.

- 2. Der Schaum des Bieres, welcher von darin enthaltener Kohlensäure herrührt, muss weiss, kleinblasig, dicht, rahmartig sein. Je grösser und lockerer die Blasen, um so ärmer ist das Bier an Kohlensäure. Nur in sehr kalten Bieren entsteht kein Schaum, weil die Kohlensäure fester gebunden bleibt. Im Tropfbier ist dieselbe bereits verschwunden, weshalb dasselbe schaal schmeckt.
- 3. Der Geschmack muss geistig, gewürzhaft und erfrischend sein, ausser Malz und Hopfen soll kein anderer Bestandtheil herauszuschmecken sein. Allzu bitterer Geschmack spricht für fremde Bitterstoffe, süsser Geschmack für Glycerin.

Ein starker Pechgeschmack verräth oft ein Bier, welches schon Krankheitserscheinungen gehabt hat, die durch das Pech verdeckt werden sollten.

Laugenartig schmeckendes Bier hat bereits einen Essigstich gehabt, der durch zuviel Soda, Potasche oder Marmor beseitigt wurde.

4. Weder ein grosser Alkoholgehalt, noch ein grosser Extractgehalt allein ist für die Güte des Bieres massgebend, beide müssen vielmehr in einem richtigen Verhältniss zu einander stehen. Dieses beträgt immer etwas weniger Alkohol als Extract, in Schenkbieren 1 Theil Alkohol auf 1,20—1,50 Extract, in bessern Bieren 1 auf 1,50—1,75 Extract.

(In mehrern bayerischen Städten besteht die Verordnung, dass der ursprüngliche Würzegehalt des Bieres ca. 120/0 be-

tragen muss, der Alkoholgehalt 3 Gew. Procent nicht übersteigen darf und der Extractgehalt mindestens 5,25 Procent sein muss, also ein Verhältniss von 1:1,75.)

Bei einem höhern Extractgehalt darf auch der Alkoholgehalt entsprechend höher sein.

Als gesundheitsschädlich wird deshalb auch ein Bier gehalten, welches einen zu hohen oder nicht im Verhältniss zum Extract stehenden Alkoholgehalt, oder welches zu viel Wasser und zu wenig Extract hat. Der Extractgehalt der Schenkbiere wird 3—5 %, derjenige der Lager- und Exportbiere 5—6,5%, der Bock- und Salvatorbiere 8—9% betragen.

5. Ein grösserer Säuregehalt des Bieres als 0,10—0,16% (von Milch-, Essig- und Bernsteinsäure herrührend) ist unzulässig. In belgischen und englischen Bieren ist derselbe viel grösser.

Das Verhältniss desselben zum Extract soll nach Griesmeyer in Schenkbieren $2^{0}/_{0}$, in Lagerbieren $4^{0}/_{0}$ nicht übersteigen. In den erstern dürfte jedoch ein Verhältniss bis zu $2,3^{0}/_{0}$ noch zulässig sein.

- Die braune Farbe des Bieres soll nur durch Farbmalz, aber nicht durch Zuckercouleur, Lackritzensaft u. dergl. hergestellt werden.
- 7. Hopfensurrogate aller Art sind unzulässig.
- 8. Doppelschwefligsaurer Kalk (und Salicylsäure) zum Conserviren des Bieres dürfen nicht verwendet werden.

Bier-Untersuchung.

a) Mikroskopische Prüfung.

Wenn ein Bier trüb ist oder beim Aufkochen noch eiweissartige Substanzen sich abscheiden, so muss dasselbe filtrirt und der Rückstand einer mikroskopischen Prüfung auf Hefen- und Eiweissstoffe unterworfen werden.

Kleberhaltiges Bier scheidet beim Kochen denselben in dicken Flocken ab, die sich an die Gefässwandungen ansetzen, wobei das Kochen unter starker Schaumbildung und Stossen vor sich geht.

Digitized by Google

Unterm Mikroskop zeigt gute gesunde oberjährige Hese länglich eisörmige, meist zusammenhängende Zellen, unterjährige Hese kleinere, runde, einzelne Zellen. Bei beginnender Säuerung des Bieres werden dieselben länglich, fast stabsörmig, auch finden sich dann Essig- und Buttersäurebacterien.

Eiweisssubstanzen bestehen aus amorphen Massen.

b) Chemische Untersuchung.

Die chemische Analyse des Bieres kann bis jetzt den Zusatz von andern Getreidearten, sowie gewisse Bitterstoffe nicht mit Sicherheit nachweisen, auf alle andern oben gestellten Anforderungen kann sie aber eine bestimmte Antwort geben.

1. Gut vergohrenes Bier zu erkennen (nach F. J. Krahl).

Man macht sich eine Lösung von neutralem oder basisch-schwefelsaurem Eisenoxyd in Wasser (ca. 10 Th. auf 150 Th. Wasser = 1,07 spec. Gew.), oder auch, nach *Griessmayer*, eine concentrirte Auflösung von schwefelsaurem Ammoniak.

Von dieser Lösung setzt man 1 Theil zu 16 Theilen Bier.

Es entsteht sofort eine Trübung und nach 1/4—1/2 Stunde setzt sich ein Niederschlag ab, der in *gut vergohrenen* Bieren höchstens den sechsten Theil des Biervolumens ausmacht.

Weniger vergohrenes Bier gibt, je jünger es ist, einen um so stärkern Niederschlag, der sich erst nach 12—24 Stunden absetzt und bis zur Hälfte des Biervolumens reicht. Sehr junges Bier wird förmlich dick und setzt sich nie ganz ab.

Bier, welches einen Niederschlag gibt, der die Hälfte des Raumes einnimmt, sollte, als zu jung, noch nicht ausgeschenkt werden.

2. Bestimmung des specifischen Gewichtes.

Dasselbe hat für sich allein keinen grossen Werth, da alle Biere zwischen 1,010—1,030 schwanken, dagegen kommt es bei der Alkohol-

und Extractbestimmung sehr in Betracht, sowie auch bei der Identificirung zweier Sorten Bier.

Die Bestimmung geschieht am genauesten im Picnometer, das Bier muss aber vorher von aller Kohlensäure durch längeres Schütteln befreit sein. Man kann aber auch gute *Aräometer* (Bierwaagen, Sacharometer) dazu gebrauchen.

3. Bestimmung des Kohlensäuregehaltes.

Diese ist gewöhnlich nicht nöthig, da die Menge derselben je nach der Art der Füllung und der längern Aufbewahrung des Bieres relativ verschieden ist. Gewöhnlich beträgt sie nach *Griessmayer* im Fass 0,38—0,39°/0, in der Flasche ca. 0,30°/0, im Glase aber 0,15—0,20, selten 0,25°/0.

Soll dieselbe bestimmt werden, so verfährt man am einfachsten, wenn man 250 Gramm Bier langsam in eine Kochflasche laufen lässt, in deren Hals ein mit groben Stückchen geschmolzenen Chlorcalciums gefülltes Glasrohr luftdicht eingesetzt wird. Der ganze Apparat mit dem Bier wird nun genau gewogen und eine Stunde lang in heisses Wasser gestellt, unter öfterm sanften Umschütteln. Hierbei entweicht die Kohlensäure, während Wasser und Weingeist vom Chlorcalcium zurückgehalten werden. Der Gewichtsverlust des wieder gewogenen Apparates gibt die in obiger Menge Bier enthaltene Kohlensäure.

Oder man setzt eine zweimal gebogene Glasröhre luftdicht auf die Flasche, bringt das Bier allmählig zum Kochen und leitet das sich entwickelnde Kohlensäuregas in zwei verbundene Woulfsche Flaschen, welche beide etwas verdünnte, filtrirte, ammoniakalische *Chlorbaryum-lösung* (3 Theile *Salmiakgeist*, 2 *Chlorbaryum*, 45 *Wasser*) enthalten.

Der gesammelte und gewaschene Niederschlag von kohlensaurem Baryt wird getrocknet und gewogen. Sein Gewicht mit 0,22336 multiplizirt, ergibt die Menge Kohlensäure in obiger Menge Bier.

4. Bestimmung des Alkoholgehaltes.

Diese wird, wie beim Wein, entweder im Salleron-Apparat oder auch indirect ausgeführt, doch muss das Bier vorher durch anhaltendes Schütteln von aller Kohlensäure befreit werden.

Beim Kochen im Apparat steigen junge Biere gern über, Zusatz einer kleinen Prise Tannin verhindert dies. Das Destillat muss den

reinen Geruch und Geschmack nach Malz und Hopfenaroma entwickeln, aber keine Bitterstoffe erkennen lassen. Der Rückstand im Apparat muss klar sein (wenn kein Tannin zugesetzt worden ist). Haben sich schleimige Häute an der Glaswandung angesetzt, so beweist dies zu grossen Klebergehalt, von welchem in gut vergohrenen Bieren nur noch Spuren vorhanden sein dürfen.

Der Alkoholgehalt der schwachen Biere beträgt $2^{1/2}-3^{1/2}$ Vol. Procent, der bessern 4-6 und der englischen bis 9 Vol. Procent.

5. Bestimmung des Extractgehaltes.

Der Extract enthält alle Bestandtheile des Bieres mit Ausnahmevon Wasser, Alkohol, Kohlensäure und dem ätherischen Hopfenöl.

Die Bestimmung desselben geschieht entweder direct wie beim Wein angegeben, oder noch schneller indirect. Die directe Methodeleidet an denselben Fehlern wie die des Weines, das Glycerin verdampst schon bei 75—80° und bei höherer Temperatur von 110° u.s. w. erleidet der Extract Zersetzungen. Auch ist derselbe noch viel hykroskopischer wie der Weinextract.

Nimmt man aber nur 10 CC. Bier oder 5 CC. Rückstand von der Alkoholbestimmung aus dem Salleron-Apparat und bringt diese allein (oder mit gleichviel vorher geglühtem Quarzsand gemischt) auf flache Porzellantellerchen in den Trockenschrank bei 80°, so kann man schon nach einigen Stunden den trocknen Extract ohne irgend welchen erheblichen Verlust wiegen. — Sollte derselbe nach mehrern Stunden noch nicht trocken sein, so deutet dies auf Glycerinzusatz.

Auf indirectem Weg ermittelt man denselben, wenn man nach Entfernung der Kohlensäure durch Schütteln das spec. Gewicht des gewogenen Bieres im Picnometer bei 15° C. bestimmt und den diesem specifischen Gewicht entsprechenden Extractgehalt für 100 Gramm Bier in der Tabelle von Schultze (Anhang) nachschlägt. Man erhält so den scheinbaren Extractgehalt, da auch der Alkohol am specifischen Gewicht mit participirt; den wirklichen Gehalt erfährt man erst dann, wenn man eine gewogene Menge entkohlensäuertes Bier durch Verdunsten bis auf die Hälfte vom Alkohol befreit, genau wieder bis zum frühern Gewicht mit destillirtem Wasser auffüllt und das specifische Gewicht der Flüssigkeit wieder bei 15° C. nimmt. Die in Schultze's Tabelle entsprechende Zahl gibt den wirklichen Extractgehalt des Bieres an.

Z. B. specifisches Gewicht des entkohlensäuerten Bieres 1,0190 = 4,93 Gramm scheinbarer Extractgehalt, specifisches Gewicht des entkohlensäuerten *und* entgeisteten Bieres 1,0255 = 6,58 Gramm wirklichen Extractgehalt in 100 Gramm Bier.

Auch die Balling'sche Bierwaage (Sacharometer) nebst den dazu gehörigen Tabellen ist bis jetzt häufig zur Bestimmung des Extractgehaltes benutzt worden, doch gibt dieselbe nur dann den wirklichen Extractgehalt an, wenn das Bier, wie oben, erst entgeistet worden ist. Die Schultze'schen Tabellen sind aber genauer.

Je nach der Qualität des Bieres schwankt der Extractgehalt zwischen 3—9¹/2⁰/0, in Schenkbieren beträgt er 3—5⁰/0, in Exportbieren 5—6⁰/0, im Bock- und Salvatorbier, sowie in englischen Bieren 8—9⁰/0. In bessern Bieren muss derselbe aber immer um die Hälfte oder drei Viertheile höher sein, als der Alkoholgehalt.

6. Bestimmung des Aschengehaltes und der Phosphorsäure.

Durch Einäschern einer bestimmten Menge Bier (100 CC.) erhält man den Aschengehalt, der in guten Bieren 2,8—3,5 Gramm, in Schenkbieren dagegen nur 1,3—2,5 pr. Liter beträgt. Die Asche reagirt sauer.

Gewöhnlich geschieht die Einäscherung, um die in der Asche enthaltene *Phosphorsäure* zu ermitteln, da sie den besten Anhalt gibt, ob zu einem Bier nur Cerealien oder auch *Stärkezucker*, *Melasse* oder *Glycerin* genommen wurde, welche letztere keine Phosphorsäure enthalten.

Ein grösserer Aschengehalt als 3,5 Gramm pr. Liter in deutschen Bieren spricht für einen früheren Zusatz von Potasche, Soda oder Marmor, womit man den Essigstich zu beseitigen suchte, oder für Kochsalz, welches manchen Bieren zugesetzt wird, um sie schmackhafter zu machen oder für künstlichen Traubenzucker, der fast immer Gyps enthält.

Die 3 ersteren geben sich dadurch zu erkennen, dass die Asche alkalisch reagirt und auf Zusatz einer Säure stark aufbraust, während die von reinem Bier wegen des geringen Gehaltes an kohlensaurem Kali kaum einige Bläschen zeigt; Kochsalz wird durch die bekannte Reaction mit salpetersaurem Silberoxyd und schwefelsaure Salze durch Fällung mit Chlorbaryum erkannt (vide Wein S. 107).

Die Bestimmung der *Phosphorsäure* kann man entweder direct im Bier oder in der Asche desselben vornehmen.

Die erstere Methode von *Dr. Skalweit* ist rascher auszuführen und gibt für gewöhnliche Fälle hinreichend genaue Resultate, die nur wenig von der Aschenbestimmung abweichen.

Eine gewisse Menge Bier wird vorerst einige Stunden lang bei gewöhnlicher Temperatur mit Thierkohle behandelt, um die Hopfentheile zu entfernen. Dann gibt man zu 100 CC. Bier in einer Porzellanschaale 3—4 CC. officinelle essigsaure Kalilösung (1:3), erwärmt und titrirt mit normaler Uranlösung, bis ein mit dem Glasstab herausgenommener Tropfen auf einem Porzellandeckel durch einen Tropfen Ferrocyankalium-Lösung sofort braunroth gefärbt wird.

Ein wiederholter Versuch, bei welchem man ohne Erwärmen so lange titrirt, bis die braune Färbung eintritt, dann erst erhitzt und wieder titrirt, bis die Färbung auch in der heissen Flüssigkeit bestehen bleibt, dient zur Controle.

Jeder verbrauchte CC. Uranlösung entspricht 5 Milligramm Phosphorsäure in 100 CC. Bier.

Dunkle Biere, in denen die Endreaction schwer zu erkennen ist, werden zweckmässiger vor der Behandlung mit Thierkohle mit gleichem Volumen Wasser verdünnt u. s. w. und die erhaltenen C.C. Uranlösung dann verdoppelt.

In gewöhnlichen deutschen Lagerbieren beträgt der Phosphorsäuregehalt zwischen 0,60-0,70 Gramm, in bayrischen und Exportbieren ca. I Gramm pr. Liter.

Ein geringerer Gehalt als 0,50 Gramm in gewöhnlichen Bieren deutet auf Kartoffelzucker, Syrup oder Glycerin. Doch darf man hier nicht zu streng sein, denn es ist nachgewiesen, dass die verschiedenen Sorten Gerste im Phosphorsäuregehalt oft sehr differiren.

Für genauere Analysen wird die *Phosphorsäure* in der Asche bestimmt, wie beim Wein S. 103.

7. Bestimmung der freien Säuren.

Ausser der Kohlensäure bestehen diese aus kleinen Mengen Milchsäure, Essigsäure und Spuren von Bernsteinsäure. Ihnen verdankt das Bier seine saure Reaction (Acidität), selbst wenn die Kohlensäure verjagt ist. Wie bereits erwähnt, soll im Schenkbier die Acidität 2,3% und im Lagerbier 4% des Extractgehaltes nicht überschreiten.

Nach Verjagung der Kohlensäure durch Schütteln werden 10 CC. Bier im Becherglas mit *Lackmus*, in dunklern Bieren mit *Rosolsäure* oder *Hämatein* versetzt, und mit ¹/₁₀ *Normalalkali* titrirt.

Da aber die Resultate mit den Indicatoren Rosolsäure oder Hämatein anders ausfallen als mit Lackmus, so ist es der einheitlichen Methode wegen am besten, das dunkle Bier mit gleichen Volumen Wasser zu verdünnen und mit Lackmus zu titriren, wobei man schliesslich die Tüpfelmethode auf Lackmuspapier anwendet.

Die verbrauchten CC. 1/10 Normalammon auf Normalammon reducirt und diese mit 0,09 (Aequiv. der Milchsäure = 90) multiplicirt, ergeben den Gesammtsäuregehalt in 10 CC. Bier als Milchsäure berechnet. Man kann aber auch in der Analyse nur die zur Neutralisation der Acidität von 100 CC. Bier nöthig gewesenen CC. Normalammon anführen.

In den meisten normalen deutschen und schweizerischen Schenkbieren werden selten mehr wie 0,3—0,7 CC. und in den Lagerbieren zwischen 1,8 und 2,6 CC. Normalammon zur Sättigung der Säure in 10 CC. Bier nöthig sein; erstere würde demnach 0,027—0,063, letztere 0,162—0,234% Milchsäure entsprechen; in den englischen und belgischen Bieren ist dieselbe bedeutend grösser.

Um das Verhältniss der Milchsäure zum Extractgehalt zu finden, bedarf es nur einer einfachen Rechnung.

Hätte z. B. ein Schenkbier $4.5^{\circ}/0$ Extract und $0.55^{\circ}/0$ Milchsäure gehabt, so sagen wir $4.5:0.55 = 100: x = 1.22^{\circ}/0$.

Ein Lagerbier hätte 6,0% Extract und 0,23% Milchsäure gehabt:

6,0:0,23 = 100: x = 3,83% Verhältniss der Säure zum Extractgehalt.

In beiden Bieren wäre also der Säuregehalt normal. Sollte es sich um die Bestimmung der Essigsäure im Bier handeln, so wird dieselbe ganz wie beim Wein S. 118 ausgeführt. — Das Verhältniss der Gesammtsäure zur Essigsäure in normalen Bieren wird selten 30: 4 überschreiten.

8. Bestimmung des Zucker- und Dextringehaltes.

Jedes Bier enthält noch mehr oder weniger unvergohrenen Malzzucker und Dextrin. Der Zuckergehalt der Biere schwankt nur zwischen 0,4 - 1,5%.

Zur Bestimmung desselben wird in einer gewissen Menge Bier zuerst Alkohol und Kohlensäure entfernt, dann das Bier mit Thierkohle entfärbt und ein gemessener Theil davon mit gleichviel Wasser verdünnt mit Fehling'scher Lösung wie beim Wein titrirt. 10 CC. dieser Lösung = 7,5 Milligramm Maltose im unverdünnten Bier.

Zur Dextrinbestimmung wird ein bestimmter Theil obigen entfärbten Bieres mit verdünnter Salzsäure wie beim Wein 3 Stunden lang invertirt und abermals mit *Fehling*'scher Lösung titrirt.

Nach Abzug der früher gefundenen *Maltose* bleibt der aus dem *Dextrin* entstandene Traubenzucker, von dem 10 Theile 9 Theilen *Dextrin* entsprechen. Der Dextringehalt wird 5% nicht übersteigen.

9. Prüfung auf Stärkezucker.

Wie bereits beim Wein bemerkt, ist im Stärkezucker eine unvergährbare Substanz, *Amylin*, enthalten, welche, wie *Dextrin*, die Eigenschaft besitzt, die Polarisationsebene nach rechts zu drehen.

Um das Bier darauf im Polarisationsapparat untersuchen zu können, muss es vorerst vom *Dextrin* befreit werden. Diess geschieht durch Dialyse desselben während einiger Tage, unter Ersatz des verdunsteten Wassers, wobei nur *Amylin*, aber kein *Dextrin* durch das Pergamentpapier mit durchgeht.

Das Dialysat wird auf 1/8 eingedampft, mit Thierkohle entfärbt, filtrirt und durch Zusatz von gewaschener Hese 2 Tage lang bei mittlerer Temperatur der Gährung überlassen und wiederum filtrirt. Zeigt sich alsdann im Polarisationsapparat eine Rechtsdrehung der Flüssigkeit, so war Stärkezucker vorhanden.

Verdampft man alsdann das Dialysat zur Trockne, so erhält man das Amylin, welches gewöhnlich 1/5 des Stärkezuckers beträgt, so dass man auch annähernd die Menge des letztern bestimmen kann.

10. Bestimmung des ursprünglichen Würzegehaltes.

Unter «ursprünglichem Würzegehalt» versteht man die Menge Malzzucker (Maltose), welche bei dem Maischprocess des Malzes entstanden war.

Je mehr Malz genommen worden ist, um so reicher wird demnach auch die «Würze» an Zucker werden und um so reicher auch das Bier an Alkohol und Malzextract.

- 2 Theile von letztern liefern rund I Theil Alkohol; man kann daher ganz gut den ursprünglichen Würzegehalt berechnen, wenn man die Gewichtsprocente Alkohol verdoppelt und den noch übrigen Extractgehalt dazu addirt.
- Z. B. ein Bier habe 3,8 Gew.-Proc. Alkohol und $5^{0/0}$ Extract gehabt, so betrug der Würzegehalt desselben 3,8 \times 2 = 7,6 + 5 = 12,60/0. —

11. Bestimmung des Glycerins.

Bei der Alkoholgährung des Bieres entsteht immer etwas Glycerin, dasselbe beträgt jedoch nicht mehr als 0,20—0,500/0.

Director Aubry in München hat letztes Jahr 14 unverfälschte bayrische Biere untersucht, welche im Minimum 0,181 %, im Maximum 0,368 %, im Durchschnitt etwas über 0,2 % Glycerin enthielten. (Chem. Zeitung Nr. 78, 1882.)

Häufig wird es aber in grössern Mengen dem Biere zugesetzt, um es vollmundiger zu machen und am Hopfen zu sparen.

Die Bestimmung desselben geschieht nach den beim Wein S. 113 angegebenen Methoden.

12. Prüfung auf Salicylsäure oder doppelschwefelsauren Kalk als Conservirungsmittel.

Obgleich selbst ein geringer Zusatz von Salicylsäure zum Bier in verschiedenen Staaten nicht gestattet ist, so ist es doch Thatsache, dass dieselbe in der Brauerei jetzt eine grosse Rolle spielt und ganz besonders zur Conservirung des Bieres beiträgt. Sie wird entweder schon der heissen Würze beigegeben, um das Trübwerden des Bieres, sowie das Entstehen von Fäulniss-Bacterien und Milchsäuregährung zu verhindern, oder erst dem fertigen Bier in den Lagerfässern kurz vor dem Versandt, um Hefentrübung oder Essigstich zu vermeiden. Gewöhnlich wird pro Hectoliter Bier 10—20 Gramm Salicylsäure genommen, je nach baldigem oder späterem Consum desselben; in Exportbieren beträgt der Gehalt bis 25 Gramm pr. Hectoliter.

Der Nachweis der Salicylsäure, sowie des salicylsauren Natrons geschieht direct im Bier, bei geringer Menge in dem etwas eingedampsten Bier, oder nach Director Aubry, in dem durch Pergamentpapier dialysirten Bier (vide Wein S. 125).

Doppelschweftigsaurer Kalk, resp. die sich daraus entwickelnde schweftige Säure wird nach einer der auf Seite 123 angegebenen Methoden erkannt.

13. Prüfung auf künstliche Farbstoffe.

Schüttelt man ein Volumen Bier mit dem doppelten Volumen krystallisirtem schwefelsauren Ammoniak und dem dreifachen Volumen Alkohol von 90—95 %, so wird die Flüssigkeit beim Absetzen entfärbt und es bildet sich ein grüner Niederschlag, wenn nur Darrmalz verwendet worden war.

Das mit Farbmalz gefärbte Bier wird auch entfärbt, der Niederschlag ist aber, je nach der Indensität des Farbmalzes, braun bis schwarz.

Mit Zuckercouleur gefärbtes Bier wird nicht entfärbt, bleibt braun und der Niederschlag ist grau bis braun.

Zuckercouleur und Lakritzensaft färben den Schaum des Bieres gelblich, Darrmalz und Farbmalz weiss.

14. Prüfung auf freie Schwefelsäure.

Jedes Bier enthält aus dem Wasser eine gewisse Menge schwefelsaurer Salze und da ein gypsreiches Wasser bei der Bierbrauerei immer vorgezogen wird, so können diese Salze ziemlich bedeutend sein, doch übersteigen sie selten 3% der Bierasche. Nach Reischauer (Chemie des Bieres) soll der Schwefelsäuregehalt der Bierasche zwischen 1—8% betragen. In realen Münchner Weissbieren beträgt derselbe pr. Liter 0,09—0,12 Gramm.

In gewöhnlichen Bieren kann ein Zusatz von freier Schwefelsäure natürlich nicht vorkommen, dagegen haben Griessmayer und Wittstein im Münchner Weissbier solche nachgewiesen, denn dasselbe Bier enthielt in 3 Proben 0,18—0,22 und 0,33 Gramm freie Schwefelsäure pr. Liter, auch wurde vor einem Jahre ein Weissbierbrauer des gleichen Vergehens überwiesen.

Dieselbe, in Verbindung mit Leim, sollte erstlich zur Klärung, dann aber auch anstatt der üblichen Weinsteinsäure oder Citronensäure zur Säuerung des Bieres dienen.

Einen solchen Zusatz von freier Schwefelsäure kann man im Bier nicht direct mit *Chlorbaryum* nachweisen, da die organischen Substanzen den Niederschlag nicht rein absetzen lassen. Man muss deshalb das Bier veraschen, die Asche in verdünnter Salpetersäure lösen, filtriren und das Filtrat mit Chlorbaryum zersetzen. Der erhaltene Niederschlag von schwefelsaurem Baryt, gut ausgewaschen und geglüht, ergibt mit 0,34335 multiplicirt, die Menge wasserfreier Schwefelsäure (oder mit 0,451 multiplicirt die Menge Schwefelsäurehydrat) in dem angewandten Volumen Bier. Hiervon wären 0,12 Gramm pr. Liter als höchster natürlicher Gehalt des Bieres an Schwefelsäure in Abzug zu bringen.

Handelt es sich nicht um eine quantitative Bestimmung der freien Schwefelsäure, sondern nur um den Nachweis derselben, so kann man nachfolgende 2 Methoden anwenden(:

- 1. Nach Nessler: Man verdampft 1/2 Liter Bier bis auf eine Menge von ca. 100 CC., filtrirt durch ein kleines Filter und hängt Streisen von Filtrirpapier während 24 Stunden in's Filtrat, dann trocknet man sie bei 1000, wobei sie an den Rändern braun oder schwarz werden, durch theilweise Verkohlung.
- 2. Nach *Donath*: Man setzt zu 10 CC. Bier 3-4 Gramm *chromsaures Bleioxyd*, kocht einige Minuten, filtrirt, setzt zum Filtrat ein Körnchen *Jodkalium* und schüttelt die Mischung mit *Schwefelkohlenstoff*. Eine violette Färbung des letztern zeigt freie Schwefelsäure an.

15. Nachweis fremder Bitterstoffe.

Handelt es sich nur darum, zu erfahren, ob ein Bier blos Hopfen enthalte oder ob derselbe durch irgend einen andern Bitterstoff theilweise ersetzt sei, so ist die Untersuchung leicht.

Fügt man zu etwas Bier so lange Bleiessig; bis kein Niederschlag mehr erfolgt, und lässt diesen sich ruhig absetzen, so hat die darüber stehende klare Flüssigkeit keinen bittern Geschmack mehr, wenn nur Hopfen im Bier war, während bei *allen* Surrogaten die Flüssigkeit bitter bleibt, da nur Hopfenbitter durch Bleiessig gefällt wird.

Kocht man ferner Bier auf 1/8 seines Volumens ein und versetzt den Rest noch heiss mit Kochsalz, so entwickelt sich der Geruch des Hopfens und allenfallsiger bitterer Pflanzenstoffe sehr deutlich.

Auch die *Picrinsäure*, welche noch am ersten von allen Bitterstoffen zum Bittermachen des Bieres gebraucht wird und auch wirklich schon nachgewiesen worden ist (Archiv der Pharmacie, 3. Band, S. 343, und Chem. Centralblatt 1872, S. 359), ist ohne Schwierigkeiten zu

entdecken, jedoch hat Prof. Fleck in Dresden (Correspondenzblatt des Vereines analyt. Chemiker, Nr. 11, 1880) nachgewiesen, dass die gewöhnlichen Reactionen auf Picrinsäure, Gelbfärben eines Wollfadens, oder Gelbbleiben des Bieres nach Behandlung mit Thierkohle oder Bleiessig zu Täuschungen Anlass geben kann.

Um *Picrinsäure* im Bier sicher nachzuweisen und quantitativ zu bestimmen, verfährt man nach *Fleck* folgendermassen:

Man dampst 500 CC. des zu untersuchenden Bieres zur Syrupconsistenz ein und versetzt es dann mit der zehnsachen Menge absoluten Alkohols, filtrirt den entstehenden Niederschlag ab, wäscht denselben thunlichst aus und verdampst das alkoholische Filtrat zum Trocknen. Der Verdampsungsrückstand wird wiederholt mit Wasser ausgekocht und so lange das Wasser gefärbt wird, letzteres eingedampst und
der Verdampsungsrückstand mit Aether extrahirt. Die ätherische Lösung enthält die Picrinsäure fast rein. Um dieselbe quantitativ zu bestimmen, wird der Aether abdestillirt, der Rückstand mit wasserfreiem
Chlorosorm oder mit Benzol behandelt, und der Auszug in einer tarirten Schaale verdunstet. Bier mit 5 Milligramm Picrinsäure gemischt,
liesert hierbei noch 3,6 Milligramm des letzteren.

Was jedoch alle übrigen Bitterstoffe betrifft, so ist deren Nachweis und noch mehr deren Reindarstellung meistens sehr schwierig, oft sogar unmöglich. Ebenso hat es sich gezeigt, dass im Hopfen selbst ein Alkaloid (*Lupulin*) enthalten ist, welches mit dem *Colchicin*, dem Alkaloid der Herbstzeitlose, die grösste Aehnlichkeit in seinen Reactionen hat und desshalb leicht zu Täuschungen Anlass geben kann.

Wer genöthigt ist, eine Untersuchung des Bieres auf solche Bitterstoffe auszuführen, findet die nöthige Anleitung dazu in *Dragendorf's* Werk egerichtlich chemische Ermittelung von Giften, Petersburg 1876, übertragen in Bolley's Handbuch technisch-chemischer Untersuchungen, 4. Aufl., S. 641.

Immerhin möge man nicht übersehen, dass nur die Reindarstellung und Vorlage des betreffenden Bitterstoffes für ein Gutachten massgebend sein kann und dass alle subjectiven Anschauungen nicht als Beweis, sondern nur als «Vermuthungen» aufgeführt werden können.

Glücklicherweise kommen solche Verfälschungen des Bieres mit Hopfensurrogaten viel seltener vor, als man bisher immer angenommen hat, und deshalb werden sie hoffentlich wohl auch bald aus den Büchern verschwinden!

Verordnung

betreffend die Bierpressionen in der Stadt Zürich

vom Jahre 1879.

Art. 1. Die Benutzung der kleinen transportabeln Bierpressionen ist untersagt. Andere Arten von Bierpressionen sind nur unter den unten folgenden näheren Bedingungen gestattet.

Die Benutzung von Pressionen zum Weinausschenken, sowie die Verwendung von Spritzhahnen beim Ausschenken des Bieres vom Fass sind verboten.

- Art. 2. Die einer Bierpression zugeführte Luft darf nur dem Freien oder gut ventilirten Räumen entnommen sein. Nöthigenfalls ist diese Luft dem Saugventil mittelst einer zinnernen Röhre oder einer solchen von galvanisirtem Eisen oder einem Guttaperchaschlauch, an dessen äusserm Ende die Anbringung eines Baumwollfilters zweckmässig erscheint, zuzuführen. Die Construktion des Saugventils muss das Ansetzen eines Luftrohres ermöglichen.
- Art. 3. Der aus Eisenblech bestehende Luftkessel soll behufs der Reinigung beweglich sein und am tiefsten Punkt eine leicht verschliessbare, wenigstens 6 Centimeter weite Oeffnung haben. Für die Röhrenleitung nach dem Fass bei Wasserpressionen zwischen Wasserkessel und Fass, bei Kohlensäurepressionen zwischen dem Entwicklungsgefäss, den beiden Waschgefässen und dem Fass ist Kupfer und Blei als Material ausgeschlossen, dagegen reines Zinn, galvanisirtes Eisen und Kautschuk zulässig. An diesem Theile der Leitung, nahe am Fass, ist ein Rückschlagsventil anzubringen. Die Leitung zwischen Fass und Rückschlagsventil muss für die Reinigung mit der Schlauchbürste leicht zugänglich sein.
- Art. 4. Die Siphonröhren auf dem Fass sind auswendig und namentlich inwendig gut zu verzinnen. Die Verzinnung ist oft zu erneuern. Die zugehörigen Schrauben und Hahnen sind gut auszuarbeiten.

Für die übrigen Leitungen zwischen Fass und Schenkhahnen sind, abgesehen von den nöthigen Kautschukverbindungen, bloss Röhren aus reinem Zinn verwendbar.

Art. 5. Die Siphonröhre, sowie die Leitungen vom Fass zum Schenkhahnen sind täglich mittelst der Wasserleitung zu durchspülen und überdiess ein Mal wöchentlich mit heissem Sodawasser, welches die Nacht hindurch in der Leitung bleiben soll, und, soweit möglich,

mittelst der Schlauchbürste zu reinigen. Zu diesem Zwecke müssen im Keller die nöthigen Schlauchbürsten, sowie eine Vorrichtung vorhanden sein, mittelst deren die Bier- und Luftleitungsröhren jeden Augenblick an die städtische Wasserleitung angeschraubt werden können. Der Luftkessel ist häufig zu leeren und auszuwaschen. Die Pumpen, Ventile, Hahnen und Schrauben sollen alle zwei Monate behufs gründlicher Reinigung auseinander genommen werden. Die Anfettung der Pumpe darf nur mässig und mit reinem Olivenöl geschehen.

- Art. 6. Einrichtungen, welche obigen Vorschriften nicht entsprechen, sind binnen 3 Monaten vom Tage der Veröffentlichung dieser Verordnung an hiermit in Einklang zu bringen.
- Art. 7. Die Beschaffenheit und die Behandlung der Bierpressionen werden durch einen Abgeordneten der Gesundheitsbehörde periodisch kontrollirt. Der Besitzer ist verpflichtet, dem Abgeordneten auf sein Verlangen die einzelnen Theile auseinander zu nehmen und vorzuweisen. Die Behörde behält sich vor, die Ergebnisse dieser Untersuchungen dem konsumirenden Publikum periodisch und öffentlich zur Kenntniss zu bringen.
- Art. 8. Zuwiderhandeln gegen diese Verordnung, ebenso Ungehorsam gegenüber den Verfügungen der Behörde oder gegenüber den Weisungen des Aufsichtspersonals wird mit Polizeibusse bis auf Fr. 15, nöthigenfalls mit Ueberweisung an das Statthalteramt oder an die Gerichte bestraft.

Der Essig.

Alle verdünnten weingeisthaltigen Flüssigkeiten, wie Trauben- und Obstwein, Bier, vergohrene Getreidewürze und dergl., gehen bei Zutritt der Luft, namentlich bei Gegenwart gährungserregender Pilze, in Essig über, indem der Weingeist durch den Sauerstoff der Luft oxydirt und in Essigsäure verwandelt wird.

I Atom wasserfreier Weingeist verbindet sich dabei mit 4 Atomen Sauerstoff zu I Atom Essigsäure und 3 Atomen Wasser oder 58 Theile Weingeist mit 40 Theilen Sauerstoff zu 64¹/8 Theile Essigsäure und 33²/8 Theile Wasser.

Essig ist demnach eine Mischung von Essigsäure und Wasser nebst geringen Mengen von Essigsäther und denjenigen Substanzen, aus welchen er bereitet worden ist, die aber auf Geschmack, Geruch und Güte des Essigs von Einfluss sind.

Man unterscheidet demnach Weinessig, Branntweinessig, Obstessig, Getreideessig, Stärkezuckeressig, Holzessig und dergl.

Der beste und feinste ist der Weinessig, der aber nur in weinbautreibenden Ländern bereitet wird, der verbreitetste der Branntweinessig (Spritessig), weil er nur aus Spiritus und Wasser fabrizirt wird. Obst- und Getreideessig sind die geringsten und verhalten sich zum Weinessig wie der Traubenwein zum Obstwein oder Bier.

Essigsprit nennt man denjenigen Branntweinessig, der die grösste Menge Essigsäure enthält. Bei der jetzigen Schnellessigfabrikation wird fast nur Essigsprit gemacht und aus diesem durch Verdünnen mit Wasser der gewöhnliche Tafelessig.

Die Stärke und der Werth des Essigs hängt von dem Gehalt an Essigsäure ab.

Die Verfälschungen des Essigs bezwecken, den Säuregehalt desselben entweder durch Zusatz von andern Säuren, wie Schwefelsäure, Salzsäure, Salpetersäure oder Weinsäure zu erhöhen, oder durch scharfe Pflanzenstoffe, wie spanischen Pfeffer, Bertramwurzel, Ingwer, Seidelbast und dergl., zu ersetzen.

Neuester Zeit ist auch über eine raffinirte Fälschung von Essigsprit mit Kochsalz von Fr. Salomon in Braunschweig berichtet worden (Repertor. d. analyt. Chemie 5, 1881).

Um die Stärke eines Essigsprits durch das specifische Gewicht mit der Essigwaage zu konstatiren, resp. um zu beweisen, dass derselbe mit der Iofachen Menge Wasser vermischt werden könne und doch immer noch ein höheres specifisches Gewicht als gewöhnlicher Tafelessig besitze, hatte ein Essigfabrikant seinen Essigsprit mit 4% Kochsalz versetzt, wodurch natürlich das specifische Gewicht erhöht wurde. Uebrigens gibt das specifische Gewicht durchaus keinen Anhaltepunkt über die Güte eines Essigs und schwankt nur zwischen 1,005 — 1,02.

Die Prüfung des Essigs hat sich demnach auf die Stärke desselben an wirklicher Essigsäure und auf obige Verfälschungen zu richten.

Das Färben desselben mit etwas Zuckercouleur, um ihm eine schönere gelbe Farbe zu ertheilen, oder mit Alkannawurzel, Heidelbeersaft und dergl., um ihn etwas zu röthen, ist so allgemein gebräuchlich, dass man dies nicht als Verfälschung betrachten kann.

1. Allgemeine Eigenschaften eines guten Essigs.

Derselbe muss hell und durchsichtig, nicht zu stark gefärbt sein, von angenehmem, erfrischendem, nicht brenzlichem Geruch und rein saurem Geschmack, von welchem die Zähne nicht stumpf werden dürfen. (2 Tropfen Schwefelsäure in 100 Gramm Essig bewirken dies noch.) Auf den Lippen und im Gaumen soll er weder Bitterkeit noch Brennen hinterlassen, was auf Verfälschung mit scharfen Pflanzenstoffen schliessen lässt.

In einem ganz gefüllten und gut verschlossenen weissen Arzneiglas darf er selbst nach mehreren Tagen das Glas nicht beschlagen oder blind machen, auch keine Trübung erleiden, oder einen Bodensatz bilden.

Eine Probe Essig, mit einigen Tropfen Methylviolett (violette Anilintinte) versetzt, darf die Farbe des Anilinvioletts nicht ändern, bei Gegenwart freier Mineralsäuren würde eine blaugrüne bis grüne Farbe entstehen.

Essig. 161

Schwefelwasserstoff darf keine Trübung im Essig hervorrufen, da solche auf eine Verunreinigung mit Metallen schliessen liesse.

Schwacher Essig zersetzt sich an der Luft, auf seiner Oberfläche bildet sich Schimmel (Kahm), am Boden setzen sich gallertartige Klumpen von Essigmutter ab und ein fast mikroskopisch kleines Thierchen, das Essigälchen, entwickelt sich in grosser Zahl.

2. Erkennung der einzelnen Essigsorten.

Diese ist fast nur möglich, so lange dieselben nicht vermischt sind.

Weinessig unterscheidet sich durch sein angenehmes Aroma, namentlich aber dadurch von allen übrigen Essigen, dass er noch ca. 0,05 Procent Weinstein enthält, die andern nicht.

Man findet denselben, wenn man 1/2 Liter Essig in einer Porzellanschaale zu 8/4 verdampft und nach dem Erkalten etwa gleichviel starken Spiritus zusetzt. Der Weinstein setzt sich darauf allmälig als weisses, krystallinisches Pulver ab, welches, mit etwas salpetersaurer Silberlösung gekocht, sich schwarz färbt.

Branntweinessig hat einen rein sauren Geschmack und hinterlässt, auf Platinblech verdampst und geglüht, entweder keinen oder nur einen ganz unbedeutenden, meistens neutral reagirenden Rückstand.

Wein-, Bier- und Obstessig liefern dagegen eine alkalische Asche, da die Pflanzensäuren durch das Glühen in kohlensaures Kali umgewandelt worden sind.

Obstessig hat einen schwachen Geruch nach Aepfeln oder Birnen, wenn man etwas davon zwischen den Händen reibt. Der Extract schmeckt bitter und bleibt klebrig, weil er Aepfelsäure enthält.

Setzt man etwas *Bleiessig* zu dem im Wasser gelösten Extract, so entsteht im Obstessig ein *gelbgrüner* Niederschlag, im Weinessig ein weisser.

Bieressig, Malz- und Stärkezuckeressig enthalten Dextrin (Stärkegummi). Vermischt man solchen Essig mit gleichviel starkem Spiritus, so bildet sich ein flockiger Niederschlag, der sich schwer absetzt. Beim Kochen desselben mit etwas kalischer Kupferlösung wird rothes Kupferoxydul dadurch abgeschieden.

Holzessig, ein Product der trocknen Destillation des Holzes, kommt jetzt so gut rectifizirt in den Handel, dass er fast keinen brenzlichen Geschmack und Geruch mehr hat und desshalb häufig mit Branntwein-

Digitized by Google

162 Essig.

essig vermischt wird. Man erkennt denselben jedoch, wenn man etwas Essig destillirt und das Destillat mit einer Lösung von übermangansaurem Kali in Wasser schwach roth färbt. Bei Gegenwart von Holzessig verschwindet die rothe Farbe bald wieder, während sie sich in reinem Branntweinessig Tage lang hält.

Neuester Zeit kommen aus verschiedenen Fabriken auch «Essigessenzen» in den Handel, welche meistens aus Holzessig bereitet, aber sehr gut rectificirt worden sind. Sie enthalten 65—75% Essigsäure und geben, mit der nöthigen Menge Wasser verdünnt, einen sehr angenehm und rein schmeckenden Tafelessig.

3. Bestimmung des Säuregehaltes im Essig.

Diese geschieht wie beim Wein am genauesten durch das Titrirverfahren mit *Normalammon* (Seite 93), nur nimmt man anstatt 7,5 Cubik-Centimeter Wein jetzt 10 Cubik-Centimeter Essig. Dunkel gefärbter Essig muss vorher mit Thierkohle entfärbt werden, oder man macht auf Lackmuspapier die Tüpfelprobe.

Anstatt Lackmus kann auch Phenol-Phtalein als Indicator dienen. Dieses geht beim geringsten Ueberschuss von Alkali sofort in Roth über.

Ohne erhebliche Beeinträchtigung der Richtigkeit kann man aber auch den hier abgebildeten Otto'schen Acetometer dazu nehmen.

Bis zum Strich a wird Lackmustinctur eingefüllt, dann bis zum Strich b der Essig und beide durch sanftes Umwenden des Instrumentes gemischt. Dann setzt man so lange Normalammon zu, bis die rothe Farbe blau wird. Der Stand der Flüssigkeit zeigt den Gehalt an Procenten wasserleerer Essigsäure. Steht dieselbe z. B. in der Mitte zwischen den Zahlen 5 und 6, so enthält der Essig 5,5 Procent wasserleere Essigsäure (= 6,47 Essigsäurehydrat).

Hat man sehr schwachen Essig (1—2procentigen) zu prüfen, so fällt das Resultat genauer aus, wenn man das Normalammon vorher mit einem gleichen Volumen Wasser verdünnt. Die erhaltenen Procente werden alsdann halbirt.

Bei sehr starkem, über 10 Procent haltigem Essig, füllt man nur bis zum Strich β mit Essig und dann bis b mit Wasser an.

Die gefundenen Procente werden verdoppelt.



Otto's Acetometer

Essigsprit enthält 8-10 Procent wasserfreie Essigsäure.

Weinessig \rightarrow 6—8 \rightarrow \rightarrow Tafelessig \rightarrow 3—5 \rightarrow

Im grössten Theil Deutschlands ist es heute noch Gebrauch, die Stärke des Essigs durch Sättigen mit kohlensaurem Kali zu ermitteln und je nach der nöthigen Menge dieses Salzes den Essig mit «gränig» zu bezeichnen. Bedarf es z. B. 40 oder 50 Gran kohlensaures Kali zur Sättigung von 2 Loth Essig, so heisst derselbe 40 oder 50gränig. — Abgesehen davon, dass das Grangewicht jetzt überhaupt nicht mehr existirt, so ist dieses Verfahren ein unrichtiges, weil nicht das chemisch reine kohlensaure Kali dazu genommen wird, sondern nur das gereinigte, welches noch grössere Mengen fremder Salze enthält, die beim Neutralisiren des Essigs ausser Wirksamkeit bleiben. Aber auch das chemisch reine Salz ist nicht zweckmässig, weil es sehr schnell an der Luft Feuchtigkeit anzieht und dadurch schwerer wird.

Daher kommt es, dass in Deutschland die Stärke des Essigs von den Fabrikanten gewöhnlich viel höher angegeben wird, als sie in Wirklichkeit ist und sein kann. So findet man z. B. 90gränigen Essig im Handel, während der stärkste, durch die Schnellessigfabrikation überhaupt darstellbare, nur 72gränig sein kann, oder mit andern Worten II⁰/₀ wasserfreier Essigsäure enthält.

Es wäre desshalb wohl an der Zeit, vom diesem falschen Verfahren abzugehen und dafür den wirklichen Gehalt an wasserfreier Essigsäure durch Titriren mit Normalammon zu ermitteln und diesen als Basis des Handelswerthes für den Essig anzunehmen.

Will man übrigens aus diesem Essigsäuregehalt die Menge chemisch reines kohlensaures Kali berechnen, die zur Sättigung nothwendig gewesen wäre, so braucht man nur die gefundenen Procente Essigsäure mit 6,5 zu multipliciren.

Angenommen, man hätte 7,5 Procent Essigsäure erhalten, so entsprechen diese $7.5 \times 6.5 = 48,75$ Gran reinem kohlensaurem Kali für 2 Loth Essig.

In manchen Gegenden ist es üblich, nicht den Gehalt an wasserfreier Essigsäure, sondern an Essigsäurehydrat zu Grunde zu legen. Man findet diesen, wenn man die erhaltenen Procente wasserfreier Essigsäure mit 13 multiplicirt und in das Product mit 11 dividirt.

Um Essigsäurehydrat auf wasserfreie Essigsäure zu berechnen, multiplicirt man mit 11 und dividirt das Product mit 13.

Um übrigens auch diese Rechnung zu ersparen, folgt hier eine vergleichende Tabelle:

Wasser- freie Essigsäure	Essig- säure- hydrat	Wasser- freie Essigsäure	Essig- säure- hydrat	Essig- säure- hydrat	Wasser- freie Essigsäure	Essig- säure- hydrat	Wasser- freie Essigsäure
º/o	0/0	0/0	º/o	º/o	0/0	º/o	0/o
1,00	1,17	6,75	7,93	1,00	0,85	6,50	5,52
1,25	1,46	7,00	8,23	1,25	1.06	6,75	5,73
1,50	1,76	7,25	8,52	1,50	1,27	7,00	5,95
2,00	2,35	7,50	8,81	1,75	1,48	7,25	6,16
2,25	2,64	7,75	9,10	2,00	1,70	7,50	6,37
2,50	2,93	8,00	9,40	2,25	1,91	7,75	6,58
2,75	3,22	8,25	9,70	2,50	2,12	8,00	6,80
3,00	3,52	8,50	10,00	2.75	2,33	8,25	7,01
3,25	3,81	8,75	10,28	3,00	2,55	8,50	7,22
3,50	4,11	9,00	10,58	3,25	2,76	8,75	7,43
3,75	4,40	9,25	10,87	3,50	2,97	9,00	7,65
4,00	4,70	9,50	11,17	3,75	3,18	9,25	7,86
4,25	5,00	9,75	11,46	4,00	3,40	9,50	8,07
4,50	5,29	10,00	11,76	4,25	3,61	9,75	8,28
4,75	5,58	10,25	12,05	4,50	3,82	10,00	8,50
5,00	5,88	10,50	12,35	4,75	4,03	10,25	8,71
5,25	6,17	10,75	12,64	5,00	4,25	10,50	8,92
5,50	6,47	11,00	12,94	5,25	4,46	10,75	9,13
5,75	6,76	11,25	13,23	5,50	4,67	11,00	9,35
6,00	7,06	11,50	13,52	5,75	4,88	11,25	9,56
6,25	7,35	11,75	13,81	6,00	5,10	11,75	9,98
6,50	7,64	12,00	14,11	6,25	5,31	1200	10,20

4. Prüfung auf freie Mineralsäuren im Allgemeinen.

1. Nach Wirz: 20—25 CC. Essig werden mit 4—5 Tropfen Methylviolett (0,01: 100 Wasser) vermischt.

Tritt sofort eine blaugrüne bis grüne Farbe ein, so sind grössere Mengen freier Mineralsäure vorhanden (1/10—1/200/0). Bei reinem Essig ändert sich die Farbe des *Methylviolettes* nicht.

Bei geringen Mengen freier Mineralsäuren verdampst man den Essig bis auf 1/8 und beobachtet dann die Farbenreaction.

2. Nach Lunge: Man versetzt den Essig mit einigen Tropfen Tropäolin 00 Lösung. Bei Gegenwart freier Mineralsäure entstehen

sosort rothe Wolken im Essig. Selbst 0,04% Schwefelsäure, Salz- oder Salpetersäure lassen sich dabei noch erkennen.

Reagirt die Asche eines Essigs alkalisch, so kann natürlich keine freie Mineralsäure darin sein, dagegen spricht eine neutrale Reaction in Wein-, Obst- oder Bieressig für solche, nicht aber im Spritessig, der fast immer neutrale Reaction gibt.

5. Prüfung auf freie Schwefelsäure.

Fast jeder Essig des Handels enthält geringe Mengen von schwefelsauren und salzsauren Salzen, die aus den angewandten Materialien, namentlich dem Brunnenwasser, herrühren. Es wird daher fast jeder Essig auf Zusatz von Chlorbaryum eine Trübung erleiden; ist diese aber in dem stark mit destillirtem Wasser verdünnten Essig schon ziemlich bedeutend, oder erfolgt gar ein weisser Niederschlag, der sich auf Zusatz von ein bis zwei Tropfen Salzsäure nicht löst, so ist freie Schwefelsäure vorhanden, welche nur absichtlich zugesetzt worden sein kann, um einen schwachen Essig schärfer zu machen.

Folgende weiteren Proben sind für dieselbe charakteristisch:

In eine Porcellanschale giesst man ein wenig Essig, legt ein Körnchen Zucker in denselben und lässt den Essig verdampfen, wonach ein dunkelbrauner bis schwarzer Fleck zurückbleibt, wenn er Schwefelsäure enthielt, aber nur ein gelblicher oder bräunlicher, wenn er rein war.

Will man auch die geringste Menge freier Schweselsäure entdecken, so löst man eine halbe Messerspitze voll *Chlorcalcium* in ungesähr gleichviel Wasser im Reagenzglas warm auf, stillt dasselbe zu ²/₈ mit Essig und erwärmt zum Kochen. Eine Trübung oder ein weisser Niederschlag von *Gyps* in der wieder erkalteten Flüssigkeit rührt von freier Schweselsäure her. Die im Essig enthaltenen schweselsauren Salze geben diese Reaction nicht.

Quantitative Bestimmung.

1. Man verdampst ¹/₄ Liter Essig ungefähr bis auf 50 CC., lässt erkalten, fügt das 3fache Volumen Alkohol hinzu und lässt die Mischung eine Stunde lang stehen, wodurch die natürlichen schwefelsauren Salze des Essigs als unlöslich ausgeschieden werden, die freie Schwefelsäure aber in Lösung bleibt.

Man filtrirt von den ausgeschiedenen Salzen ab, verdunstet die spirituöse Flüssigkeit auf die Hälfte und setzt nun, unter Umrühren, so lange *Chlorbaryumlösung* zu, als noch eine Trübung entsteht.

Der gesammelte, gut ausgewaschene, getrocknete und schwach geglühte Rückstand ist schwefelsaurer Baryt.

Das Gewicht desselben mit 0,3434 multiplicirt ergibt die Menge wasserfreier Schwefelsäure in ¹/₄ Liter Essig.

2. Nach O. Hehner: 50 CC. Essig werden in einer Platinschale mit 25 CC. ¹/₁₀ normal Natronlauge versetzt und zur Trockne verdunstet. Der Rückstand wird schwach geglüht, ohne die Asche ganz weiss zu brennen.

Hierauf fügt man 25 CC. ¹/₁₀ normal Schwefelsäure hinzu (entsprechend den obigen 25 CC. ¹/₁₀ normal Natronlauge) und erwärmt so lange, bis alle Kohlensäure entwichen ist. Die filtrirte Flüssigkeit wird unter Zusatz von etwas Lackmus mit ¹/₁₀ normal Natronlauge titrirt.

Jeder verbrauchte CC. davon entspricht 5 Milligramm wasserleerer Schwefelsäure in 50 CC. Essig.

6. Prüfung auf freie Salzsäure.

Hat die Vorprüfung mit salpetersaurem Silberoxyd eine starke Trübung oder sogar einen weissen, in Salpetersäure unlöslichen Niederschlag gegeben, so ist freie Salzsäure im Essig.

Quantitative Bestimmung.

1/4 Liter Essig wird in einer gläsernen Retorte im Sandbad fast vollständig abdestillirt, wobei alle salzsauren Salze in der Retorte zurückbleiben, freie Salzsäure aber mit übergeht.

Das Destillat wird so lange mit salpetersaurer Silberlösung versetzt, als noch eine Trübung entsteht, der Niederschlag, vor dem Lichte geschützt, gut ausgewaschen, durch zwei gleich schwere Filter filtrirt, getrocknet und gewogen, wobei das eine Filter als Tara für das andere dient.

Das Gewicht des Niederschlags mit 0,254 multiplicirt, ergibt die Menge Salzsäure in 1/4 Liter Essig.

7. Prüfung auf Salpetersäure.

Diese wird wohl selten zur Verfälschung des Essigs gebraucht. Da aber keine salpetersauren Salze im Essig sind, so muss deren Vorhandensein nur einem absichtlichen Zusatz zugeschrieben werden. Ein solcher Essig wird aber immer einen schwachen Geruch nach Borsdorfer-Aepfeln, richtiger nach Salpeteräther entwickeln.

Eine sehr feine Prüfung darauf ist die beim «Wasser» beschriebene Brucin- oder auch Diphenyl-Reaction (Seite 68). Einen Tropfen Essig (rother müsste erst mit Thierkohle entfärbt werden) bringt man auf die innere Fläche eines Porcellandeckelchens, setzt einige Tropfen Brucinlösung zu und dann einige Tropfen reine Schwefelsäure. Die geringste Spur Salpetersäure gibt sich noch durch eine Rosafärbung, bei Diphenyl durch eine blaue Färbung zu erkennen.

Statt dessen kann man auch etwas Essig mit *Indigosolution* schwach blau färben und im Reagenzglas erwärmen, wobei die blaue Färbung bei Gegenwart von Salpetersäure zerstört wird.

Oder man vermischt vorsichtig 2 Volumen Essig mit I Volumen concentrirter Schwefelsäure und schichtet I Volumen Eisenvitriollösung (I: 2 Wasser) darauf. Es darf sich bei der Berührungsfläche keine braune Zone bilden. (Pharm. german. 2. Aufl.)

8. Prüfung auf Weinsäure.

Auch diese Fälschung wird wegen des theuern Preises der Weinsäure jetzt wohl selten vorkommen.

Freie Weinsäure ist selbst im Weinessig nicht enthalten, da auch der Wein keine solche oder nur Spuren davon enthält.

Man findet dieselbe daher leicht, wenn man etwa 100 Gramm Extract aus dem Essig mehrmals mit starkem Weingeist auswäscht, der nur die Weinsäure, aber keinen Weinstein auflöst. Die spirituöse Lösung wird filtrirt und mit etwas *Chlorkaliumlösung* versetzt, wobei sich die Weinsäure mit dem Kali verbindet und als Weinstein abscheidet.

9. Prüfung auf Aldehyd.

Bei der Oxydation weingeisthaltiger Flüssigkeiten zu Essigsäure entsteht zuerst Aldehyd, welcher durch weitere Sauerstoffnahme zu Essigsäure wird.

168 Essig.

Bei mangelndem Luftzutritt kann jedoch ein Theil des Aldehyds im Essig bleiben und demselben unangenehme, etwas betäubende Eigenschaften ertheilen.

Man weist denselben nach, indem man den Essig mit Ammon neutralisirt, etwas salpetersaure Silberlösung zusetzt und erwärmt, wobei das Silber als schwarzes Pulver reducirt wird.

10. Prüfung auf scharfe Pflanzenstoffe.

Hat der Essig bei der Prüfung auf seinen Säuregehalt nur wenige Procente davon gehabt, aber dennoch einen scharfen, brennenden Geschmack auf den Lippen und im Gaumen hinterlassen, so liegt Grund vor, auf scharfe Pflanzenstoffe zu fahnden.

Schon in dem mit Normalammon genau neutralisirten Essig kann man den scharfen Geschmack derselben erkennen; reiner tritt er aber auf, wenn man den Essig so lange mit etwas *Soda* versetzt, bis kein Aufbrausen von entweichender Kohlensäure mehr erfolgt und der Essig ganz neutral reagirt.

Verdampst man ihn dann zur Hälste, so lässt sich Pfeffer, spanischer Pfeffer und Ingwer durch den Geschmack wohl unterscheiden, während bei deren Abwesenheit die Flüssigkeit nur einen milden, salzigen Geschmack hat. Noch deutlicher schmeckt der Extract darnach, wenn man ihn mit wenig Wasser wieder auslöst.

11. Prüfung auf Metalle.

Solche können sich nur im Essig finden, wenn er bei der Bereitung oder Aufbewahrung mit Gefässen von Kupfer, Blei, Zink oder Eisen in Berührung gekommen ist.

Im Allgemeinen erkennt man einen Metallgehalt des Essigs, wenn man denselben auf 1/4 Volumen verdampst und-einen Theil davon mit starkem *Schwefelwasserstoffwasser* mischt. Jede entstehende Trübung oder Färbung deutet auf Metalle.

Eine weisse Trübung, die auf Zusatz von einem Tropfen Salzsäure wieder verschwindet, beweist: Zink, (verschwindet die Trübung nicht auf Zusatz von Salzsäure, so rührt sie nur von ausgeschiedenem Schwefel des Schwefelwasserstoffs her); eine schwärzliche Trübung: Kupfer, Eisen oder Blei.

Letztere drei lassen sich folgendermassen unterscheiden:

Zu einem andern Theil des verdampsten Essigs setzt man eine Lösung von gelbem Blutlaugensals (Ferrocyankalium):

Rothbrauner Niederschlag: Kupfer. Blaue Färbung: Eisen.

Weisser Niederschlag: Blei.

Letzteres charakterisirt sich noch besser, wenn man zu einer dritten Portion Essig verdünnte Schwefelsäure setzt, wodurch ein weisser Niederschlag von schwefelsaurem Bleioxyd entsteht.



Das Mehl.

Unter «Mehl» versteht man den durch den Mahlprocess zerkleinerten Inhalt der Getreidekörner, namentlich des Weizens, Roggens (Korn), der Gerste, des Buchweizens, des Hafers und des Mais.

Der Nährwerth des Mehls liegt in den darin enthaltenen Eiweisskörpern (Kleber), dem Stärkemehl und den phosphorsauren Salzen. Am reichsten daran ist das Weizen- und Roggenmehl.

Wenn sich auch die Verfälschungen des Getreidemehls in den meisten Fällen nur auf Vermischung geringerer Sorten mit bessern beschränken, so ist es doch Thatsache, dass auch Mehl in den Handel kommt, welches mit Kreide, Gyps, Schwerspath, Magnesit, Infusorienerde oder Thon verfälscht ist, und dass solches Mehl, namentlich von Holland aus, exportirt worden ist.

Erst vor einigen Jahren wurde in deutschen Blättern amtlich vor der Firma Heeremanns & Comp. in Rotterdam gewarnt, welche den Mühlenbesitzern der Rheinprovinz «zogenaamd Kunstmeel of Kunstwit» (sogenanntes Kunstmehl oder Kunstweiss) zum Preise von 8½ Mark pr. 100 Kilo offerirte. Dieses Kunstmehl war nach der chemischen Untersuchung der landwirthschaftlichen Versuchsstation Bonn nichts als Gyps.

Die Conditoreien bedienen sich zum Ansertigen der weissen Zuckergüsse für Verzierungen von Torten und dergl., sowie für die Dragées eines sehr seinen, weissen Mehles, unter dem Namen «Puder», welches oft viel Gyps oder Schwerspath enthält.

Es ist daher nöthig, das Mehl auf die angegebenen mineralischen Stoffe zu untersuchen.

Häufiger sind noch die Verfalschungen des Weizen- und Roggenmehls mit andern Getreidemehlsorten, wie Gerste-, Hafer-, Reis-, Maismehl, oder mit Hülsenfruchtmehl, wie Erbsen, Bohnen, Wicken, oder Mehl. 171

mit Kartoffelmehl- und Stärke, oder auch mit Wasser. Die Prüfung und Unterscheidung dieser verschiedenen Mehle in Mischung mit Weizenoder Roggenmehl ist aber meistens sehr schwierig und unsicher, so dass jetzt vom Verband deutscher Müller ein Preis von Mrk. 1000 für eine einfache aber sichere Untersuchungs-Methode des Weizen- und Roggenmehles ausgeschrieben worden ist.

Das einzige Mittel ist bis jetzt ein gutes Mikroskop, doch auch bei ihm gehört grosse Uebung dazu, die Stärkemehlkörperchen der verschiedenen Mehlarten je nach Grösse und Form genau zu unterscheiden. Anleitung dazu gibt Dr. Hager's Werk «Das Mikroskop und seine Anwendung», 4. Auflage, Berlin 1874, oder Dr. A. Vogl, «Nahrungs- und Genussmittel», deren Prüfung durch das Mikroskop, Wien 1872.

Auch kann uns das Mikroskop nur dann genügenden Aufschluss geben, wenn wirklich grössere Mengen fremder Mehlsorten vorhanden sind. Es wäre sehr gewagt, aus der fremdartigen Form einzelner Mehlkörperchen sofort auf Verfälschung schliessen zu wollen.

Dasjenige Mehl, welches am meisten verfälscht wird, ist Weisenmehl, weil es das theuerste ist und die grösste Verwendung findet, denn nicht allein alles feinere Gebäck, sondern auch unser Weissbrot wird daraus bereitet, während Roggenmehl mehr nur in nördlichen Ländern das tägliche Schwarzbrot liefert.

Weizen- und Roggenmehl haben unter allen Getreidemehlsorten den grössten Gehalt an Kleber, derjenigen stickstoffhaltigen Substanz, welche hauptsächlich die Nährkraft des Mehles bedingt. Aber mehr noch als die Quantität desselben, hat dessen Qualität Einfluss auf die Güte des Mehls und die richtige Beschaffenheit des Brotes. In den andern Getreidearten ist der Klebergehalt viel geringer, in den Hülsenfrüchten zwar bedeutend, aber in einer Form vorhanden, die das Brot schwer verdaulich macht.

Bei allen Mehlprüfungen ist daher auf die Quantität und Qualität des Klebers besonders Gewicht zu legen.

1. Allgemeine Eigenschaften eines guten Weizenmehls.

Dasselbe muss gelblich-weiss, nicht bläulich- oder röthlich-weiss aussehen und keine grauen, schwärzlichen oder röthlichen Punkte haben (Unreinigkeiten, Kleie oder verdorbenes Mehl). Drückt man mit dem Finger darauf, so muss eine gleichmässige, glatte Vertiefung entstehen,

in der aber die Hautfalten zu erkennen sind, sonst enthält es zu viel Kleie. Es muss sich weich und trocken, aber doch körnig anfühlen, an den Fingern hängen bleiben und beim Drücken in der Hand sich unter einem knirschenden Geräusch *leicht* zusammenballen. Bildet es dabei einen festen Klumpen, so ist es zu feucht; solches Mehl kühlt auch die hineingesteckte Hand stark ab, trockenes Mehl nicht. Fällt es beim Zusammenballen in der Hand auseinander, so sind mineralische Bestandtheile oder zu viel Kleie darin.

Der Geruch desselben muss angenehm und erfrischend, aber nicht säuerlich, schimmlig oder dumpfig sein, was auf verdorbenes Mehl deuten würde, welches ein weiches, klebendes und schwer verdauliches Brot liefert.

Der Geschmack soll nicht säuerlich oder bitter, sondern mehr süsslich sein, an Kleister erinnernd, zwischen den Zähnen darf das Mehl nicht knirschen (Sand, mineralische Substanzen).

Weder mit blossen Augen, noch mit der Loupe oder dem Mikroskop dürfen sich Mehlwürmer, Mehlmilben und andere niedere Thiere, oder Pilzsporen zeigen. Letztere kommen übrigens hauptsächlich im Roggenmehl vor, welches mit *Mutterkorn* (Secale cornutum) oder *Korn-rade* (Agrostemma Githago) oder *Taumellolch* (Lolium temulentum) und dergl. verunreinigt war, die sogar dem Mehl giftige Eigenschaften ertheilen.

Im Allgemeinen muss man übrigens sagen, dass bei dem jetzigen hohen Stand und den bedeutenden Fortschritten in der Mühlenindustrie die Qualität der Mehlsorten sehr zugenommen hat und dass namentlich obige Unkrautsamen bei der Hochmüllerei jetzt vor dem Mahlprocess fast vollständig entfernt werden.

Der Aschengehalt des Weizenmehles darf nicht mehr als 10/0 und der des Roggenmehles nicht mehr als 1,50/0 betragen.

2. Prüfung auf Gehalt und Qualität des Klebers.

Bei der Vergleichung verschiedener Sorten Weizenmehl ist dasjenige das beste und kleberreichste, welches bei gleichen Gewichtstheilen Mehl die grösste Menge Wasser braucht, um einen knetbaren, aber nicht klebrigen Teig zu bilden.

100 Gramm Mehl werden mit 40—50 Gramm Wasser zu einem steifen Teig angemacht, den man 1/2 Stunde lang der Ruhe überlässt, damit das Wasser ihn gleichmässig durchdringe. Dann schlägt man

ihn in ein Stückchen Mousselin ein und knetet ihn unter Wasser, am besten unter einem laufenden Brunnen, so lange aus, bis das Wasser ganz klar davon absliesst. Die zurückbleibende gelblichweisse, zähe, klebende, elastische Masse ist der *Kleber*, welcher in obiger Menge gutem Waizenmehl im feuchten Zustand 30—35 Gramm, getrocknet 15—18 Gramm betragen wird.

Dieser frische Kleber muss so zähe sein, dass man ihn in dünne Stränge ziehen kann, am trocknen Finger muss er kleben bleiben.

Je kürzer, d. h. je weniger dehnbar derselbe ist und je mehr die gelblichweisse Farbe in grau oder röthlich übergeht, um so geringer ist auch das Mehl, um so schwerer verdaulich auch das daraus bereitete Brot.

Guter Kleber bläht sich ferner beim raschen Erhitzen im Luftbad bis zu 1500 stark auf und bekommt ein brotartiges Aussehen.

Im Journal de Pharmacie et de Chimie 1881 machen übrigens die Herren Benard und Girardin darauf aufmerksam, dass das kürzere oder längere Stehen des Mehlteiges einen wesentlichen Einfluss auf die Ausbeute an Kleber hat. Sie erhielten mit demselben Mehl Differenzen von $5-6^{\circ}/_{\circ}$, je nachdem es sofort, oder nach $^{1}/_{2}$ Stunde oder erst nach 3 Stunden ausgewaschen wurde.

Ich kann diese Erfahrung bestätigen. 100 Gramm desselben Mehles ergaben mir sofort nach Anmachen des Teiges 32 Gramm, nach 1/2 Stunde 33 und nach 3 Stunden 36 Gramm feuchten Kleber. Diess beweisst, dass man die Kleberbestimmung nicht unter 3 Stunden ausführen soll oder dass man im Untersuchungsbericht die Zeitdauer der Einwirkung angeben muss.

Aus dem Roggenmehl lässt sich der Kleber auf obige Art schon nicht mehr ausscheiden, da er brüchig und krümelig ist. Die übrigen Cerealien enthalten viel weniger Kleber und dieser ist in Wasser löslich. Die Hülsenfrüchte sind sehr kleberreich, doch ist derselbe auch im Wasser löslich.

Man kann jedoch den Klebergehalt des Roggens, sowie der Hülsenfrüchte indirect finden, wenn man, nach Robine, das specifische Gewicht einer essigsauren Auflösung des Klebers in den verschiedenen Getreidearten mit einander vergleicht.

Zu dem Zweck werden 24 Gramm Mehl mit 186,5 CC. verdünnter Essigsäure bei 93° einige Stunden lang digerirt, wobei sich der Kleber allmälig auflöst und das Stärkemehl sich absetzt. In der klar gewordenen Flüssigkeit wird das specifische Gewicht mit dem Picnometer

bestimmt und mit einer gleichen Lösung von gutem Weizenmehl verglichen.

3. Bestimmung des Feuchtigkeitsgehaltes.

Wenn sich das Mehl in der Hand nur leicht zusammendrücken lässt, oder beim Hineinstecken der Hand in das Mehl kein Gefühl von Kälte entsteht, so ist eine weitere Prüfung unnöthig, denn dasselbe wird nicht mehr als den gewöhnlichen Feuchtigkeitsgehalt von 12 bis höchstens 15 Procent haben.

Andernfalls breitet man 5 Gramm Mehl in einer tarirten Porcellanschaale in dünner Lage aus und stellt diese so lange bei 100° C. in den Trockenschrank, bis kein Gewichtsverlust mehr eintritt.

Bei gutem Mehl wird derselbe nicht mehr als 10—12% betragen und 15% nie übersteigen; eine grössere Menge Feuchtigkeit als 18% dürfte für absichtlichen Wasserzusatz sprechen.

Die hygroskopische Eigenschaft des Mehles wird von gewissenlosen Händlern oft benutzt, dasselbe in feuchten Räumen aufzubewahren, um das Gewicht desselben zu vermehren.

4. Prüfung auf mineralische und metallische Beimengungen.

Hierbei ist vorerst wohl zu beachten, dass diese beim Transport und beim Rütteln des Mehles wegen ihrer Schwere sich hauptsächlich in den mittlern und untern Mehlschichten ansammeln und dass man folglich aus diesen Lagen Muster zur Prüfung entnehmen muss.

Das specifische Gewicht des Mehls wird bei solchen Verfälschungen die ersten Anzeigen geben. Die bei 100° C. gut getrockneten verschiedenen Mehlsorten haben folgende specifische Gewichte:

Weizenmehl	0,60—0,62,
Roggenmehl	0,53—0,55,
Erbsenmehl	0,57-0,59,
Bohnenmehl	0,59—0,60,
Kartoffelmehl	0,73-0,75,
Weizenstärke	0,66—0,68.

Um das specifische Gewicht des Mehls zu finden, füllt man ein 50-Grammfläschchen mit dem wohlgetrockneten Mehl so an, dass es nur durch Rütteln und Aufpochen des Glases, aber nicht durch festes

Zusammendrücken des Mehls ganz gefüllt wird. Das erhaltene Gewicht desselben verdoppelt, ist das specifische Gewicht des Mehls.

Mineralische Beimischungen, aber auch Kartoffelmehl oder Weisenstärke, werden demnach das specifische Gewicht erhöhen.

Die erstern kann man in der Asche des Mehls finden, die in reinem Weizen und Roggenmehl nur I resp. 1,5% beträgt. Die Ausführung ist aber ziemlich langwierig, weil man mindestens 10 Gramm Mehl verbrennen muss, um daraus noch wägbare Mengen der mineralischen Bestandtheile zu erhalten. Auch lässt sich die Asche sehr schwer weissbrennen. Man muss die Kohle zerreiben, wiederholt mit Wasser befeuchten und wieder eindampfen.

Für die qualitative Analyse genügt es, diese Verfälschungen direct im Mehl aufzusuchen:

Man schüttelt 5 Gramm (vorher bei 1000 getrocknetem) Mehl in einem hohen und spitzen Glas (Champagnerglas) mit 25 CC. Chloroform gut durcheinander, wobei eine milchige, aber noch durchscheinende Flüssigkeit entsteht. Dann setzt man 20—30 Tropfen Wasser zu, schüttelt nochmals tüchtig und überlässt es der Ruhe. Das Mehl als specifisch leichter steigt langsam aber stetig in die Höhe und sammelt sich dort an, während die schweren mineralischen Stoffe zu Boden sinken. Dennoch bleibt noch mehr oder weniger davon im Mehl hängen, weshalb man dasselbe einigemal mit einem Glasstab sanft bewegen muss, um die Abscheidung zu befördern.

Nach einer halben Stunde hebt man die obere Mehlschicht mit einem geeigneten Löffel ab, sammelt den Niederschlag auf einen Filter, trocknet und wägt ihn.

Von demselben nimmt man einen kleinen Theil und versetzt ihn:

1. mit Salzsäure: Aufbrausen beweist die Anwesenheit von Kreide oder Magnesit.

Man versetzt einen Theil der Lösung mit etwas Salmiak und oxalsaurem Ammon: Starker, weisser Niederschlag: Kalk (folglich Kreide).

Entstand kein Niederschlag, so versetzt man einen andern Theil der Lösung mit Ammon und phosphorsaurem Natron: Ein nach mehrern Stunden entstandener krystallinischer Niederschlag beweist Magnesia (folglich Magnesit).

2. War keines von beiden vorhanden, so nimmt man abermals eine Messerspitze voll Mehl in ein Reagenzglas, kocht mit Wasser, filtrirt und prüft einen Theil der Lösung:

- a. mit Chlorbaryum: Weisser Niederschlag, der sich in einem Tropfen Salssäure nicht löst: Schwefelsäure;
- b. mit Ammon und oxalsaurem Ammon: Weisser Niederschlag: Kalk (folglich Gyps).

Thon, Schwerspath und Infusorienerde werden vom kochenden Wasser nicht gelöst, man bringt einen kleinen Theil des Pulvers auf ein Platinblech, betupft es mit einem halben Tropfen Cobaltsolution (Reagenz) und glüht. Eine eintretende blaue Färbung zeigt Thon an. Erfolgt keine Färbung, so glüht man nochmals unter Zusatz von etwas Soda, legt das geglühte Pulver auf eine blanke Silbermünze und setzt einen Tropfen Salssäure zu. Ein schwarzer Fleck auf dem Silber beweist Schwerspath, wo nicht, so war es Infusorienerde (Kieselsäure) oder Sand. Geringe Mengen des letztern finden sich übrigens meistens im Mehl und rühren von der Abreibung der Mühlsteine her. Doch sollen diese Sandtheile nicht mehr wie 1% obetragen.

Dr. Geissler in Dresden hat vor einigen Jahren vermittelst dieser Chloroform-Methode Arsenik in einem Mehl gefunden, welcher bei der Veraschungs-Methode möglicherweise der Entdeckung durch Verflüchtigung entgangen wäre.

Auch metallische Verunreinigungen können durch Zufall in das Mehl oder Brot gelangen.

So werden die Risse und Löcher in den Mühlsteinen manchmal mit geschmolzenem Blei ausgefüllt, wodurch das Mehl bleihaltig werden kann; in Basel kam der Fall vor, dass Brechweinsteinpulver durch einen unglücklichen Zufall mit Mehl vermischt wurde, wodurch eine Anzahl Kinder erkrankten.

Von Paris berichten die Annales d'hygiène publique (Sept. 1877), dass dort im 18. und 8. Arrondissement eine Bleivergiftungs-Epidemie ausgebrochen war, von welcher eine grosse Anzahl Personen befallen wurde. Diese war dadurch entstanden, dass ein Bäcker seinen Backofen mit altem Bauholz heizte, welches grösstentheils aus alten Fensterrahmen und Thüren bestand, die mit bleiweisshaltiger Oelfarbe angestrichen waren. In der Hitze des Backofens war das Blei daraus reducirt worden und hatte sich in feiner Vertheilung als Bleioxyd mit der Unterkruste des Brotes verbunden.

Auch Zinkoxyd soll schon im Mehl gefunden worden sein, namentlich in dem sogenannten «Puder» der Conditoreien.

Derartige metallische Verunreinigungen des Brotes und Mehls sind in der mit Salpetersäure behandelten Asche leicht nachzuweisen.

Mehl. 177

Schwefelwasserstoff und Schwefelammonium dürsen in der salpetersauren Lösung keine Färbung und keinen Niederschlag hervorrusen.

Die Frage, ob kyanisirte (mit Quecksilbersublimat imprägnirte) Eisenbahnschwellen als Heizmaterial oder als Bodenbeleg in Stallungen als gesundheitsschädlich betrachtet werden dürften, ist vor Kurzem vom Geh. Rath Prof. v. Pettenkofer in jedem Sinne als verneinend bezeichnet worden, da das Quecksilber in der Hitze verdampft und sich mit dem Rauch verflüchtigt, als Bodenbeleg in Stallungen aber das dort befindliche Schwefelwasserstoff und Ammoniak das Quecksilberchlorid in Verbindungen überführt, welche die Giftigkeit des Sublimats nicht mehr besitzen. (Jahresbericht des hygienischen Instituts zu München, 1882, S. 82—88.)

Ueber einen absichtlichen Zusatz von Alaun oder Kupfer siehe Artikel «Brot».

5. Prüfung auf billigere Mehlsorten.

Verfälschungen mit andern Mehlen haben nur dann einen Zweck, wenn dieselben billiger sind und in ziemlich grosser Menge zugesetzt werden, dann wird aber entweder das äussere Ansehen, oder das specifische Gewicht oder der Klebergehalt verändert und dadurch deren Anwesenheit zu erkennen sein. Weizenmehl kann nur mit wenig Roggenmehl oder mit Kartoffelmehl oder Reismehl vermischt werden, ohne an seiner Farbe einzubüssen, letzteres ist aber theuerer wie Weizenmehl. Im Kartoffelmehl ist gar kein Kleber enthalten und im zweiten sehr wenig, der überdies mit ausgewaschen wird, so dass der Klebergehalt eines damit verfälschten Weizenmehls viel geringer ausfallen muss. Roggenmehl kann mit allen billigern Mehlen vermischt werden. ohne dass man dies äusserlich bemerkt. Durch Zusatz von Hülsenfruchtmehlen wird übrigens die Nahrhaftigkeit desselben nicht verringert, aber die Verdaulichkeit erschwert. In manchen Gegenden Deutschlands ist es auch Gebrauch, Erbsenmehl oder Kartoffelmehl mit dem Roggenmehl zu verbacken.

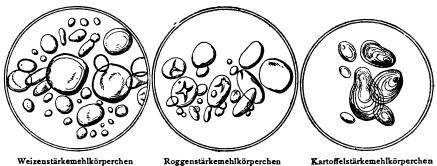
Kartoffelmehl erkennt man im Weizen- oder Roggenmehl an den wie Glas glänzenden Punkten, wenn man ein wenig Mehl trocknet, auf ein schwarzes Papier streut und dieses mit der Loupe betrachtet. Weizen- und Roggenmehl sehen dabei matt aus.

Im Roggenmehl soll das Kartoffelmehl durch einen Geruch nach Gurken erkannt werden, wenn eine solche Mehlmischung mit I Theil

 $\mathsf{Digitized} \ \mathsf{by} \ Google$

concentrirter Schwefelsäure und 2 Theilen Wasser erwärmt wird. (Elsner.)

Unterm Mikroskop erscheinen Weizen- und Roggenmehl, bei 200bis 300maliger Vergrösserung, als kleine runde Stärkekörperchen, in der Mitte mit einem Punkt oder Spalt, das Kartoffelmehl hat viel grössere birn- oder eiförmige Stärkekörperchen, die bei stärkerer Vergrösserung einen am schmalen Ende befindlichen Nabel zeigen, der mit schaalenförmigen Ringen umgeben ist.



Weizenstärkemehlkörperchen 250 mal vergrössert.

Roggenstärkemehlkörperche 250 mal vergrössert.

Kartoffelstärkemehlkörperchen 250 mal vergrössert.

Nach Prof. Wittmack (Pharmac. Centralhalle Nr. 35, 1882) soll man Mischungen von Weizen- und Roggenmehl daran erkennen können, dass die an der Spitze des Weizenkornes befindlichen, aufrecht stehenden langen Haare, trotz vorher gegangener Reinigung, theilweise als Rudimente durch das Beuteltuch mit durchgehen und in das Mehl gelangen.

Diese Haare sollen sich von denen des Roggens durch grössere Länge, namentlich aber durch die *Dicke der Wand* (7 Mikromillimeter) und den *Durchmesser des Lumens* im cylindrischen Theil des Haares (heller, durchscheinender Streifen) unterscheiden. Roggen hat dünnwandige Haare von 3—4 Mikromillimeter, mit weitem Lumen bis 7 Mikromillimeter, Weizen 2—5 Mikromillimeter.

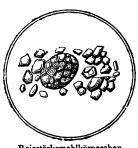
Zur mikroskopischen Prüfung verzuckert man vorher eine grössere Menge Mehl durch Digestion mit 2 procentiger Salzsäure, lässt absetzen und untersucht den Bodensatz.

Obgleich ich öfters nach diesem Verfahren gearbeitet habe, so ist es mir doch nur selten gelungen, solche Haarreste aufzufinden und nie hätte ich mir getraut, aus der Länge und dem Lumen derselben Weizenoder Roggenmehl unterscheiden zu wollen.

Chemisch erkennt man Zusätze von Kartoffelmehl im Weizenmehl, wenn man etwas Mehl in einem Porcellan-Mörser unter starkem Aufdrücken des Pistilles während einiger Minuten mit Wasser verreibt, dann mit mehr Wasser verdünnt und filtrirt.

Das klare Filtrat wird mit einigen Tropfen stark verdünnter Jodlösung (I Jodtinctur, 20 Wasser) versetzt, worauf dasselbe bei Gegenwart von Kartoffelmehl sofort eine blaue Farbe annimmt, während reines Weizenmehl eine helle Bierfarbe bekommt (nicht *rosa*, wie gewöhnlich angegeben wird).

Reismehl im Weizenmehl lässt sich chemisch nicht erkennen, wohl aber unterm Mikroskop, wo die Reismehlkörperchen kleine, 3—5eckige, unregelmässig gestaltete Figuren zeigen, die oft in Klumpen zusammenhängen. Maismehl hat grosse Aehnlichkeit mit Reisstärkekörperchen. Hafermehl hat Stärkekörperchen, die in der Form viel Aehnlichkeit mit Apfelkernen haben.



Reisstärkemehlkörperchen 250 mal vergrössert.



Haferstärkemehlkörperchen 200 und 400 mal vergrössert.

Reismehl im Buchweizenmehl soll man nach A. Lehn (Pharmac. Centralhalle Nr. 12, 1883) daran erkennen, dass bei der Verkleisterung des Mehles durch etwas Kalilauge und Wasser, der Kleister stellenweis grün und auf Zusatz von etwas Salzsäure fleischfarbig wird, während der Kleister von Reismehl gelblich und auf Zusatz von Salzsäure weiss wird, der von Buchweizen dunkelgrün, resp. nach Zusatz von Salzsäure roth wird.

Die Hülsenfruchtmehle sind unterm Mikroskop an ihrer meist bohnenartigen Gestalt zu erkennen, chemisch durch die Differenz des Aschengehaltes (vorausgesetzt, dass keine mineralischen Stoffe im Weizenmehl waren). Weizen- und Roggenmehl hinterlässt nur 10/0 bis 1,50/0 Asche, Gersten- und Hafermehl 20/0, Bohnen, Erbsen und Wicken 30/0.

Das beste Mittel zur Erkennung der Hülsenfruchtmehle ist die Darstellung des Klebers, der alsdann eine dunklere, graurothe (Wicken, weisse Bohnen) oder grünliche (Erbsen) Färbung hat und den Geruch und Geschmack der betreffenden Hülsenfrucht entwickelt.

Rührt man solches Mehl mit heissem Wasser an und reibt den Teig zwischen den Händen, so entwickelt sich der eigenthümliche Geruch der Hülsenfrüchte.

Donné hat ein Verfahren angegeben, Bohnen- und Wickenmehl im Getreidemehl zu erkennen.

Man soll die innern Wandungen eines Porcellanschälchens mit etwas befeuchtetem Mehl bestreichen, auf den Boden der Schaale etwas Salpetersäure thun und diese gelinde erwärmen. Durch die sich entwickelnden Dämpfe wird das Mehl gelb gefärbt. Wird nun die Salpetersäure durch Auftupfen mit Fliesspapier entfernt und durch etwas Ammoniak ersetzt, die Schaale aber mit einer Glasplatte bedeckt, so soll dies eine rothe Färbung des Bohnen- und Wickenmehls hervorrufen.

Ich habe verschiedene Versuche darüber angestellt und gefunden, dass reines Weizenmehl ganz dieselbe orangenrothe Farbe annimmt, wenn die Salpetersäure nur etwas zu stark erwärmt war.

Diese Probe ist also sehr unsicher.

6. Prüfung auf Kleiengehalt.

In einem ganz feinen Mehl darf derselbe höchstens 1/20/0 betragen: je gröber das Mehl, um so grösser ist auch der Kleiengehalt.

Man bemerkt ihn schon im Mehl daran, dass es, auf Papier ausgebreitet und mit einer Messerklinge bestrichen, die Kleienfragmente in grösserer Anzahl hervortreten lässt.

Quantitativ bestimmt man ihn entweder durch Absieben des getrockneten und gewogenen Mehls durch ein feines Haarsieb, oder genauer, indem man 100 Gramm getrocknetes Mehl so oft mit vielem warmen Wasser vermischt und durch ein Haarsieb colirt, bis das vom Rückstand ablaufende Wasser ganz klar ist. Der bei 1000 getrocknete Rückstand ist nicht mehr Kleie, sondern nur die Hülse des Getreidekornes, von welcher 10 Theile 20 Theilen Weizenkleie oder 27 Theilen Roggenkleie entsprechen.

Da die Weizenkleie bis 5% Asche hinterlässt, so muss ein kleienreiches Mehl auch verhältnissmässig mehr als 1% Asche hinterlassen.

7. Prüfung auf verdorbenes Mehl.

Durch längere Feuchtigkeit bekommt das Mehl einen säuerlichen Geschmack und Geruch, so dass Lackmuspapier in dem mit Wasser geschüttelten Mehl stark geröthet wird. Die Stärkemehlkörperchen bekommen Risse und Sprünge, die man gut erkennt, wenn man nach Dr. Vogel in Memmingen dieselben mit violetter Anilintinte betupft.

Auch hat man beobachtet, dass bei nasser Witterung während der Ernte, wo das Getreide längere Zeit im Freien liegen bleibt, eine theilweise Verzuckerung des Stärkemehls eintritt, so dass das daraus bereitete Brot viel mehr *Dextrin* und *Glycose* enthält und daher auch einen ungewöhnlich süssen Geschmack bekommt.

8. Prüfung auf Mutterkorn und andere Unkrautsamen.

Die mikroskopische Prüfung auf dieselben ist mit grossen Schwierigkeiten verbunden und sehr unsicher. Eher kommt man auf chemischem Weg zur Erkennung derselben.

Mutterkorn (Secale cornutum) findet sich nur im Roggen und kam früher bei schlechter Reinigung der Frucht oft in grossen Mengen im Mehl und Brot vor. Der Genuss von solchem Brot erzeugt die sogenannte Kriebelkrankheit, welche mit dem Tod enden kann.

Solches Mehl hat gewöhnlich violette Flecken und einen unangenehmen Geruch und Geschmack.

Folgende Methoden zur chemischen Auffindung des Mutterkorns sind empfehlenswerth:

1. Nach Hoffmann in Kandel: 10 Gramm Mehl, 15 Gramm Aether und 10 Tropsen verdünnte Schwefelsäure (1:5) werden unter öfterm Umschütteln 1/4 Stunde lang macerirt, dann auf ein Filter gebracht und so lange mit Aether nachgewaschen, dass das Filtrat 10 Gramm beträgt. Dieses wird nun mit 5 Tropsen einer gesättigten Lösung von doppelkohlensaurem Natron geschüttelt, wobei sich letztere Lösung nach einer Minute wieder am Boden des Gefässes kaum gefärbt abscheidet, wenn das Mehl rein war, dagegen eine mehr oder weniger schöne violette Farbe hat, wenn Mutterkorn darin war, denn sämmtlicher Farbstoff desselben geht in die Salzlösung über, während die Chlorophillsarbstoffe in Aether gelöst bleiben.

Bis zu ¹/₁₀ Procent Mutterkorn ist auf diese Weise im Mehl, oder auch in der nicht getrockneten Brotkrume nachzuweisen, nur muss bei letztern eine 24stündige Maceration stattfinden.

 Nach Böttger: Man digerirt das Mehl oder Brot mit etwas Aether, dem einige kleine Krystalle von Oxalsäure zugesetzt werden. Eine rosenrothe Farbe des wieder erkalteten Filtrates zeigt Mutterkorn an. (Eine weitere Methode von Vogl siehe unten.)

Andere gesundheitsschädliche Verunreinigungen des Mehles sind die Früchte der Kornrade (Agrostemma Githago) oder des Taumellolches (Lolium temulentum).

Aus einem Vortrag des Prof. J. Nowak in Wien bei Gelegenheit des deutschen Vereins für öffentliche Gesundheitspflege in Wien, 1881, geht hervor, dass die Kornrade und andere Unkrautsamen, welche jetzt bei der hohen Entfaltung des Mühlenbetriebs vor Beginn des Mahlprocesses gründlich beseitigt werden, von dortigen gewissenlosen Müllern aufgekauft und nach Entfernung der dunkeln Samenschale als blendend weisses Mehl dem Cerealienmehl beigemischt werden.

In der Nähe Wien's wurden bei einem Fruchthändler 70 Säcke Kornrademehl entdeckt und dann mehrere Tausend Centner Mehl confiscirt.

Nach Nowak ist ein Mehl, welches grössere Mengen von Unkrautsamen enthält, sicher als damit verfälscht zu betrachten, da in den modernen Mühlen nur Mehl erzeugt wird, welches vollkommen frei von allen Unkrautsamen und überhaupt von allen fremdartigen Beimischungen ist.

- Prof. A. Vogl in Wien, welcher amtlich eine Reihe so verfälschter Mehle zu untersuchen hatte, schlägt dabei folgendes Verfahren ein:
- 2 Gramm Mehl werden mit 10 CC. einer Mischung, bestehend aus 70% oigen Spiritus und 5% Salzsäure in einem Reagenzglas geschüttelt und die Färbung beobachtet, welche nach einigem Stehen das abgelagerte Mehl, vorzüglich aber die darüber stehende Flüssigkeit annimmt. In einigen Fällen tritt sofort, in andern erst später, namentlich beim Erwärmen eine Farbenveränderung ein.

Vogl hat gefunden, dass hierbei reines Weizen- und Roggenmehl rein weiss und die Flüssigkeit farblos bleibt, nur bei gröbern Mehlsorten wird letztere schwach gelblich. Reines Gersten- und Hafermehl, sowie Erbsen- und Maismehl geben eine reine blassgelbe Flüssigkeit,

Kornraden- und Taumellolchmehl färben sie gesättigt orangengelb, Wickenmehl schön purpurroth, Mutterkornmehl blutroth.

Eine Beimengung von nur 5% Kornrade zum Weizen-, Roggenoder Gerstenmehl verräth sich durch eine deutliche orangengelbe Flüssigkeit, eine solche von 5—10% Wicken gibt ihr eine schön rosenrothe, bei grösserer Menge eine violette Färbung. Eine Beimengung von 5% Mutterkorn erzeugt eine fleischrothe Färbung.

Eine Vermischung von Gersten-, Hafer- und Maismehl mit Weizenoder Roggenmehl gibt eine rein blassgelbe Flüssigkeit.

Das Brot.

Der chemische Process bei der Bereitung eunseres täglichen Brotessbesteht darin, dass das mit Wasser zu einem Teig angemachte Mehl mit Hefe oder Sauerteig vermischt und nach guter Durchknetung einige Stunden lang in der Wärme der Ruhe überlassen wird. Hierbei tritt Gährung ein, die Hefe verwandelt die Hälfte des Stärkemehls in Stärkegummi (Dextrin) und Zucker, welch' letzterer wieder in Weingeist und Kohlensäure zerfällt. Diese sucht zu entweichen, woran sie aber durch die Zähigkeit des Teiges verhindert wird und ihn daher aufbläht (aufgehen macht). Bei diesem Gährungsprocess erleidet der Kleber insofern eine Umänderung, als er sich aus dem Brot nicht mehr auswaschen lässt, seiner Güte und Elasticität verdankt aber der Teig seine richtige Beschaffenheit.

Durch das Backen des in Brotformen gebrachten Teiges wird die Kohlensäure, der Weingeist und die Hälfte des zugesetzten Wassers verflüchtigt, wobei der Teig erhärtet und eine poröse lockere Krume bildet, die am Rande durch die äussere Hitze noch mehr geröstet und zu einer braunen Rinde wird.

War der Teig vorher nicht gut geknetet, war das Mehl verdorben und dadurch sein Klebergehalt verändert, oder war die Hitze des Backofens nicht gross genug, so wird auch die Brotkrume nicht porös, sondern dicht und schliffig und das Brot dadurch schwer verdaulich.

Unser gewöhnliches Weissbrot und Schwarzbrot gehört zu den egesäuerten. Der Säuregehalt, auf Milchsäure berechnet, steigt beim Aufbewahren des Brotes von 0,10% bis 0,27%.

Liebig's Schrotbrot, sowie Graham-Brot werden durch Schroten des ganzen Kornes erstellt und enthalten den ganzen Kleiegehalt in mehr oder weniger feiner Vertheilung. Sie gehören zu den «ungesäuerten» Broten. Wegen ihres Kleiengehaltes sind sie viel stickstoff-

reicher, als das gewöhnliche Brot und deshalb werden sie auch für viel nahrhafter und leichter verdaulich gehalten, als gewöhnliches Brot.

Durch Versuche von *Dr. Meyer* und namentlich von *Dr. Max Rubner* im physiologischen Institut in *München* ist jedoch nachgewiesen worden, dass die *grob*gemahlene Kleie einen Reiz auf die Darmwandungen ausübt, wodurch eine schnellere Entleerung des Inhaltes erfolgt und deshalb keine vollständige Resorption der Nährsubstanz stattfindet. Bei *fein* vermahlener Kleie lässt sich nach *Rubner* vom Standpunkt der menschlichen Ernährung und der Ausnützung im Darm nichts gegen das Vermischen derselben mit dem Brote sagen.

Die Frage, ob Weissbrot oder Schwarzbrot das nahrhaftere sei, ist schon oft aufgeworfen und bald zu Gunsten des einen, bald zu Gunsten des andern entschieden worden. Richtiger dürfte es aber sein, keins von beiden als das nahrhafteste zu bezeichnen, sondern das sogenannte *Mittelbrod* (Bauernbrod), welches aus einzügigem. Mehle durch die Flachmüllerei bereitet wird und etwas gelblich, aber auch am kleberreichsten ist.

Bei der Hochmüllerei erhält man allerdings das feinste und weisseste Mehl, welches aber fast nur Stärke und wenig Kleber, sowie wenig phosphorsaure Salze enthält, so dass weniger blut- und muskelbildende Substanzen darin sind.

Schwarzbrot enthält oft zu viel Kleie und Holzfaser und wird wegen seines säuerlichen Geschmackes von manchen Magen nicht vertragen, ist aber nahrhafter als das Weissbrot.

Die mittlere Zusammensetzung des feinen, frischen Weizen- und Roggenbrotes ist nach Prof. König folgende:

	Wasser,	Stickstoffsubstanz,	Fett,	Zucker,	Kohlenhydrate,	Asche,	Cellulose.
Weizenbrot	38,51	6,82	0,77	2,37	40,97	1,18	0,38
Roggenbrot	44,02	6,02	0,48	2,54	45,33	1,31	0,94

Eigenschaften des gut gebackenen Brotes.

Dasselbe muss auf der Oberfläche schön gewölbt sein, ohne dass sich die Rinde von der Krume getrennt hat und dadurch hohle Räume zwischen beiden entstanden sind. Die Rinde muss weder zu blass, noch zu schwarz, sondern hellbraun oder dunkelbraun sein; sie darf nicht zu viel Risse enthalten und nicht bitter schmecken. Beim An-

klopsen mit dem Finger an das Brot muss ein auf der entgegengesetzten Seite hörbarer, lauter, aber nicht dumpfer Ton entstehen.

Das angeschnittene Brot muss angenehm riechen, nicht fade, mulstrig oder säuerlich schmecken, keine bröckliche, klebrige, oder speckige (wasserrandige) Krume haben, ohne zu grosse unregelmässige Löcher, dagegen viele kleine, gleichmässige, auch muss sie so elastisch sein, dass ein Eindruck mit dem Finger allmälig wieder verschwindet.

Unzersetzte Mehlklümpchen, oder andere harte, zusammengebackene Theile dürfen nicht darin sein; auch darf es beim Kauen nicht knirschen (mineralische Bestandtheile, Sand).

War nur ein Viertel Kartoffelmehl im Getreidemehl, so erhält man zwar ein gut aussehendes, auch wohlschmeckendes Brot, dasselbe wird aber bald teigig, wasserrandig und schimmlig, und bleibt beim Schneiden an der Messerklinge kleben. Ein Eindruck mit dem Finger verschwindet nicht wieder.

Hülsenfruchtmehle mit Roggenmehl gemischt, liefern ein Brot mit schwerer, trockner, nicht poröser Krume, die leicht rissig wird, ebenso auch Gerstenmehl.

Bei einem zu grossen Wassergehalt des Brotes, oder bei verdorbenem und feucht gewordenem Mehl zeigt das Brot eine grosse Neigung zum Schimmeln und mitunter entsteht in der Krume ein orangenrother Pilz, *Oidium aurantiacum*, welcher gesundheitsschädliche Folgen haben kann.

Dasselbe kann geschehen, wenn das Roggenmehl viel Mutterkorn (Secale cornutum), oder Taumellolch (Lolium temulentum) enthielt, welche beide das Brot violett oder schwarzblau flecken und ihm einen unangenehmen Geruch ertheilen.

Durch manche andere *Unkrautsamen* erhält das daraus bereitete Brot einen bittern oder auch süsslichen Geschmack.

Diese Verunreinigungen stehen übrigens mehr in den Büchern, als sie in Wirklichkeit vorkommen, auch sind sie nur in den schlechtesten Mehlsorten zu finden, die wohl selten zur Brotbereitung genommen werden (vide Mehl S. 182).

Um verdorbenes und feucht gewordenes Weizenmehl leichter verarbeiten zu können und der Krume und Rinde des Brotes ein besseres Ansehen zu geben, wird demselben, namentlich in Frankreich und Belgien, eine ganz kleine Menge Kupfervitriol (höchstens 1/4000 des Brotgewichts) und in England ziemlich allgemein Alaun (1/150) zugesetzt. In Deutschland ist Beides verboten, doch sollen manchen Ortes die

Bäcker den Sauerteig in kupfernen Gefässen aufbewahren, wobei sich etwas Grünspan bildet, der denselben Zweck erfüllt, als der Kupfervitriol.

Obgleich man noch nie gehört hat, dass durch so geringe Spuren gesundheitsschädliche Folgen entstanden sind, so ist doch Kupfervitriol und Alaun als giftig zu betrachten und das Brot wird deshalb unter Umständen auch hierauf zu prüfen sein.

Mir ist noch nie ein solcher Zusatz vorgekommen, so dass ich absichtlich Brot mit Kupfervitriol und Alaun versetzt habe, um mich von der Richtigkeit der angegebenen Reactionen zu überzeugen, wovon weiter unten die Rede sein wird.

Die chemische Untersuchung eines Brotes hat sich demnach auf alle oben erwähnten Verfälschungen und Verunreinigungen zu erstrecken. Fremde Mehlsorten sind jedoch weder chemisch noch mikroskopisch mehr mit Sicherheit zu ermitteln und alle bezüglichen Angaben sind ungenau und können zu grossen Täuschungen Anlass geben. Die Beschaffenheit der Krume gibt noch den besten Aufschluss darüber.

1. Bestimmung des Feuchtigkeitsgehaltes.

In einem gut gebackenen frischen Brot soll der Wassergehalt in den ersten Stunden nach dem Backen durchschnittlich 25 Procent betragen; derselbe beträgt aber gewöhnlich 35 Procent, doch findet man auch solches mit 40—50 Procent, so dass der Bäcker 25 Procente Wasser für Brot verkauft. Beim Aufbewahren geht aber der Wassergehalt bis ca. 15% herab.

Um den Feuchtigkeitsgehalt *richtig* zu bestimmen, der in der Krume grösser ist, als in der Rinde, muss man aus der Mitte des Brotes ein Stück durch zwei Längsschnitte und zwei gleich dicke Querschnitte entnehmen, da man nur so das richtige Verhältniss zwischen Rinde und Krume erhält.

Ein gewogenes Stückchen desselben thut man zerkleinert in eine Porcellanschaale und trocknet dasselbe im Luftbad bei 1000, bis kein Gewichtsverlust mehr eintritt. Dieser gibt den Feuchtigkeitsgehalt an, welcher höchstens 35 Procent betragen sollte, ein grösserer Gehalt ist als Betrug zu betrachten.

2. Prüfung auf mineralische Bestandtheile.

Zur oberflächlichen Prüfung kocht man 50 Gramm Krume mit ziemlich viel Wasser, bis sich dieselbe ganz aufgelöst hat, wonach die mineralischen Bestandtheile zu Boden sinken und so bestimmt werden können, wie es oben beim Mehl angegeben ist.

Genauer und quantitativ erhält man sie, wenn man ein Stück Brot bei 100 Grad C. scharf trocknet und 50 Gramm davon zu Pulver reibt. Dieses wird im Platintiegel anfangs bei mässiger Flamme verkohlt, bis sich kein starker Rauch mehr entwickelt, die Kohle mehrmals mit Wasser verrieben und dann bei stärkerer Hitze in Asche verwandelt.

Reines Weizen- und Roggenmehl hinterlässt 1-1,5% Asche, zu welchem im Brot noch 1/2-1% Kochsalz kommt.

Um das Kochsalz zu entfernen, zerreibt man die Asche und digerirt sie eine Stunde lang mit der 16 fachen Menge Weingeist von 60° Tr., welcher bei dieser Stärke ohne Wärme I Procent Kochsalz auflöst.

Die hinterbliebene Asche, welche dann mehr wie I Procent vom Brot beträgt, gibt die Menge der mineralischen Beimengungen an, welche, wie beim Mehl, Seite 174, näher untersucht werden können.

3. Prüfung auf Kupfervitriol, Alaun und andere Metalle.

Alle metallischen Verunreinigungen kann man in der Asche des Brotes finden und quantitativ bestimmen. In den meisten Fällen genügt jedoch der Nachweis des Kupfervitriols oder des Alauns durch Betupfen des Brotes mit Ferrocyankaliumlösung oder mit Campecheholztinctur.

Man legt eine dunne Scheibe Brot auf einen Porzellanteller und betupft die eine Hälfte desselben mit Ferrocyankaliumlösung, wobei eine Rosafärbung des Brotes eintritt, wenn Kupfer zugegen ist.

Geringe Spuren dieses Metalles finden sich übrigens in vielen Mehlen und andern Pflanzenstoffen.

Nach meinen Versuchen gibt noch 1/12 Milligramm Kupfervitriol auf I Quadratzoll Brot gebracht, einen deutlichen Rosahauch.

Zur Nachweisung des Alauns dient Campecheholz. Man verfährt am besten folgendermassen:

Ein Theil Campecheholz wird nach Horsley mit 20 Theilen Methylalkohol 8 Stunden digerirt, 10 CC. davon mit 150 CC. Wasser und 10 CC. gesättigter Lösung von kohlensaurem Ammoniak vermischt und ein Stückchen Brot zur Hälfte damit getränkt. Man legt es auf einen Teller, lässt es 6—7 Minuten in der Mischung liegen und dann an der Luft trocknen. Nach 2—3 Stunden ist das Brot deutlich blau gefärbt, wenn mehr als 0,03 % Alaun zugegen war. Im reinen Brot gibt Campecheholz nur einen braungelben Fleck.

Da nur Weizenmehl mit Alaun oder Kupfervitriol versetzt wird, um es weisser zu machen, so ist es überflüssig im Schwarzbrot darnach zu suchen.

Anstatt des Kupfervitriols soll auch Zinkvitriol zum gleichen Zweck verwendet worden sein und in der That sind von Vohl und Eulenberg bis zu 0,035% Zinkoxyd in Mehlen gefunden worden. Man entdeckt dasselbe, sowie auch Blei, Antimon u. s. w., welche durch irgend einen Zufall in das Mehl oder Brot gekommen sein könnten, in der mit Salpetersäure behandelten Asche des Brotes.

Weder Schwefelwasserstoff noch Schwefelammonium dürfen irgend eine Färbung hervorbringen, eine schwarze mit dem ersten Reagenz würde auf Blei oder Kupfer, eine rothe auf Antimon deuten, eine weisse durch Schwefelammonium auf Zink.

4. Prüfung auf Mutterkorn und andere Unkrautsamen.

Siehe Seite 181 und folgende.

Maccaroni (Vermicellen).

Aechte *Maccaroni* werden aus Weizenkleber bereitet, die nachgemachten nur aus Weizenmehl. Als charakteristische Unterscheidung beider Sorten sind folgende Merkmale zu betrachten:

Aechte *Maccaroni* werden frisch auf Stangen gehängt zum Trocknen, da wo sie aufliegen, werden sie zusammengedrückt und bilden durch ihr eigenes Gewicht eine breite Fläche. Alle *Imitationen* aus Mehl können nicht auf Stangen getrocknet werden, weil sie wegen Mangel an Klebergehalt in kleine Stücke zerbröckeln, haben also nicht die breite Fläche.

Ferner haben ächte *Maccaroni* wegen des Klebergehaltes eine etwas durchsichtige, gelbbräunliche, bouillontafelartige Farbe, die imitirten haben die durch *Saffran* oder dergl. hergestellte Eiergelb-Farbe und fühlen sich glatt an, während die ächten eine rauhe Oberfläche mit einzelnen hellern Streifen zeigen.

Auf dem Bruch ist die Röhre ganz glatt und glänzend, nicht gesplittert.

Beim Kochen quellen ächte *Maccaroni* über das Doppelte ihrer Dicke auf, behalten aber ihre Röhrenform bei und fallen nicht auseinander, oder werden kleisterartig, wie die imitirten.

Das Fleisch.

Die Fragen: welches Fleisch als gesundheitsschädlich zu betrachten und deshalb als Nahrungsmittel für Menschen auszuschliessen sei? und welches Fleisch kranker Thiere noch geniessbar sei?

sind von so grosser sanitärer und volkswirthschaftlicher Bedeutung, dass wir dieselben hier nicht unberücksichtigt lassen können. —

Unter Fleisch versteht man die aus einzelnen Fasern und Faserbündeln zusammengesetzten *Muskeln* der Thiere, umgeben und durchwachsen mit Fett, Sehnen und Knochen und durchdrängt mit einer wässerigen Flüssigkeit, dem *Fleischsaft*.

Im Durchschnitt enthält gutes Fleisch ohne Knochen in 100 Theilen 21,96 Theile stickstoffhaltige Bestandtheile, 2,30 Theile Fett, 1,06 Theile mineralische Stoffe und 74,68 Theile Wasser.

Fleisch, wie wir es im Metzgerladen kaufen, enthält im Durchschnitt in 100 Theilen 16 Theile Muskelfasern, 5 Theile Fett und Zellgewebe, 10 Theile Knochen und 69 Theile Wasser.

Die Qualität und Nährkraft desselben hängt jedoch ausserordentlich von der Raçe, vom Alter, von der Fütterung und Lebensweise des Thieres ab.

Allgemeine Eigenschaften eines guten Fleisches.

Gutes bankmässiges Fleisch muss einen schwachen, aber nicht unangenehmen oder fauligen Geruch haben, eine lebhaft braunrothe, nicht dunkelrothe oder blassrothe Farbe besitzen und auf der Schnitt-fläche roth und weiss marmorirt sein, durchwachsen und überwachsen

mit Fett, dessen Gewebe hart und fest, nicht weich oder gallertartig sein muss. Die Fleischfasern mussen zart und saftig sein, sich mässig derb und elastisch, nicht zu weich anfühlen und beim Drücken mit dem Finger leicht das Blutwasser heraustreten lassen.

Durchsticht man das Fleisch mit einem vorher in warmem Wasser erwärmten Messer, so darf dies keinen unangenehmen, leichenartigen Geruch annehmen.

Fleisch alter Thiere ist zu zähe und derb, das von zu jungen Thieren mager, blass, weich und schmierig.

Fettarmes Fleisch ist zu wenig nahrhaft, da es 20-30 Procent Wasser mehr enthält, als fettreiches.

Nur das Fleisch der Kälber bis zum Alter von 6 Monaten, sowie das des Geflügels und der Fische ist weiss.

Leider genügen diese allgemeinen Eigenschaften nicht immer, ein gesundheitsschädliches Fleisch zu erkennen, weshalb in allen wohlorganisirten Staaten die Fleischschaus eingeführt worden ist, ohne welche kein geschlachtetes Thier auf den Markt kommen darf. Diese aber verspricht nur dann sichern Erfolg, wenn sie beim Schlachten des Thieres oder doch unmittelbar nachher vorgenommen wird.

Die gesundheitsschädlichen Folgen, welche der Genuss von manchem Fleisch schon hervorgerusen hat, die aber dennoch immer wieder aus Gleichgültigkeit oder Unwissenheit vorkommen, lassen sich auf folgende Ursachen zurückführen:

- I. auf gewisse Krankheiten der Thiere, die auf den Menschen übertragbar sind;
- 2. auf Parasiten im Fleisch, welche sich im Menschen weiter entwickeln;
- 3. auf einverleibte Gifte (Medicamente);
- 4. auf Fäulniss.

Eine vom verstorbenen Director der königlichen Thierarzneischule in Berlin, Prof. A. C. Gerlach, verfasste Schrift: «Die Fleischkost des Menschen vom sanitären und marktpolizeilichen Standpunkte», Berlin 1875, erörtert ausführlich obige Ursachen und kommt zu folgenden Schlüssen:

I. Als ungeniessbar ist das Fleisch aller Thiere zu betrachten, welche an einer innern Krankheit gestorben, oder während des Absterbens, in Agonie, getödtet worden sind; einerlei ob beim Schlachten des Thieres noch Abbluten eintritt oder nicht; ferner das Fleisch von

gesunden Thieren, die in Folge übergrosser Anstrengung und Erschöpfung gestorben sind. Diess betrifft namentlich Schweine, welche oft weit hergetrieben und wegen Ermattung schnell getödtet werden müssen. Das Fleisch ist dann immer mehr oder weniger entfärbt und mürbe, die Muskelfaser hat die Querstreifung verloren, das Blut ist schwarzroth und Fäulniss tritt bald ein.

II. Das Fleisch von Thieren mit contagiösen Krankheiten, die auf den Menschen übertragbar sind.

Hierher sind zu rechnen: Milsbrand, Rotz, Wuthkrankheit, Pocken, Maul- und Klauenseuche, Tuberculose (Perlsucht).

Die Ansicht, dass das gekochte Fleisch der von obigen Krankheiten befallenen Thiere unschädlich sei, ist nur insofern richtig, als das Contagium von der Siedhitze zerstört wird, wenn diese mehrere Stunden ununterbrochen fortgesetzt wird und bis in das Innerste des Fleisches eingedrungen ist. Wegen der Ungewissheit aber, ob dies geschehen und ob aller Ansteckungsstoff zerstört sei, muss solches Fleisch als schädlich betrachtet werden.

Milzbrandiges Fleisch erzeugt meistens typhöse Krankheiten, schwarze Blattern und den Tod. Solches Fleisch hat stellenweise schwärzliche, brandige Punkte und das Zellgewebe enthält eine gelbliche Flüssigkeit, auch riecht das Fleisch deutlich nach Ammoniak.

Die Ansteckungsfähigkeit des rohen Fleisches rotzkranker Pferde ist durch vielfache Versuche an fleischfressenden Thieren in zoologischen Gärten nachgewiesen, und da das Pferdefleisch hauptsächlich mit zu Würsten verarbeitet wird, die roh gegessen werden, so kann solches krankes Fleisch für Menschen ebenso gefährlich wie für Thiere werden.

Das Fleisch von wuthkranken Rindvieh ist schon oft frisch, gepökelt und geräuchert gegessen worden, ohne je schädliche Folgen hinterlassen zu haben; wegen der Möglichkeit einer Ansteckung beim Schlachten des Thieres durch Verwundung und dergleichen muss dasselbe aber als schädlich bezeichnet werden.

Fleisch und Milch von Kühen, die soeben erst gebissen worden, sind wohl als unschädlich zu betrachten.

Die bei den Wiederkäuern und Schweinen so häufig auftretende Maul- und Klauenseuche inficirt namentlich die Milch, wodurch schon oft Kinder erkrankt sind; eine Schädlichkeit in der Milch lässt aber auch Schädlichkeit im Fleisch annehmen, namentlich, wenn die Krankheit sehr intensiv auftritt, weshalb dasselbe zu verwerfen ist.

Digitized by Google

Die Pocken der Menschen und Thiere sind überall dieselbe contagiöse Krankheit. Die Kuhpocken kommen aber hier nicht in Betracht, weil sie meistens einen guten Verlauf nehmen und niemals Veranlassung zum Schlachten der Thiere geben. Das Fleisch pockenkranker Schafe und Schweine muss aber unbedingt verworfen werden, da diese mit den Menschenpocken identisch zu sein scheinen und weil sie jedenfalls pyämische Infectionen hervorrufen.

Die Tuberculose (Lungenseuche) kommt am häufigsten beim Rindvieh vor (Perlsucht, Franzosenkrankheit), aber auch bei den Schweinen, Kaninchen und Hühnern; bei Pferden sehr selten und bei Schafen und Ziegen hat man sie noch gar nicht beobachtet.

Bei dieser langsam sich entwickelnden und verlaufenden Krankheit entsteht die Frage, wann die Schädlichkeit des Fleisches dabei beginnt?

Die eintretende Abmagerung ist ein unsicheres Kennzeichen, da man sie erst bemerkt, wenn sie schon grössere Dimensionen angenommen hat.

Nach Gerlach ist das Fleisch als schädlich zu betrachten:

- [wenn die Lymphdrüsen im Bereich der tuberculös erkrankten Organe ebenfalls tuberculös und so der Ausgang einer immer weitern Infection geworden sind;
- 2. wenn schon käsiger Zerfall stattgefunden hat, namentlich, wenn schon käsige Herde in den Lungen liegen; je mehr käsige Herde, desto schädlicher scheint das Fleisch zu sein;
- 3. wenn schon eine weitere Verbreitung der Tuberkeln im Körper stattgefunden hat;
- 4. wenn bereits Abzehrung eingetreten ist.

Eins von diesen Merkmalen im ausgebildeten Grade genügt, das Fleisch von tuberculosen Thieren für ungeniessbar zu erklären.

Die Milch perlsüchtiger Kühe darf nicht zur Nahrung für Menschen verwendet werden.

Da die Tuberculose eine der am häufigsten vorkommenden Krankheiten ist, so suchen die Metzger das Fleisch dadurch zu verwerthen, dass sie es wegen Mangel an Fett billiger verkaufen, weshalb es von den ärmern Classen gesucht wird; ausserdem wird es aber auch zu Würsten verhackt, die roh gegessen werden. Diese können noch gesundheitsschädlicher werden, wenn auch die Theile mit dazu verwendet

werden, die besonders Sitz der Tuberkeln sind, wie Lunge, Leber, Lymphdrüsen u. s. w.

III. Als gesundheitsschädlich ist das Fleisch von vergifteten Thieren zu betrachten.

Hierher sind alle Gifte zu rechnen, die bei dem Menschen schon in kleinen Dosen schädlich und selbst tödtlich wirken, von den Hausthieren aber in ziemlich grossen Dosen vertragen werden, so dass deren Fleisch davon inficirt wird. Besonders sind metallische Gifte, wie Blei-, Kupfer-, Antimon- und Quecksilberpräparate, Phosphor und Arsenik gefährlich, ebenso auch Nieswurzel, Krähenaugen, Strychnin und dergl.

IV. Als gesundheitsschädlich ist das Fleisch von Thieren mit schweren Infectionskrankheiten zu betrachten.

Alle Krankheiten, die eine Zersetzung des Blutes bedingen, gehören unter diese Rubrik, namentlich *Typhus* und *typhoide* Krankheiten, ferner *pyämische* Krankheiten, wie Eiterungen und putride Entzündungen, krebsartige oder brandige Zerstörungen, Faulfieber, sowie alle Abzehrungskrankheiten.

Welche traurigen Folgen der Genuss von solchem kranken Fleisch hervorrusen kann, das haben uns in neuerer Zeit die Massenvergistungen in Wurzen und in Kloten bei Zürich gezeigt.

Am erstern Ort war es wahrscheinlich eine milzkranke Kuh, welche zur Erkrankung von 206 Personen Anlass gab, von denen mehrere starben; in *Kloten* war es ein Kalb, welches an *Typhus* gelitten haben soll. Das Fleisch wurde theils als Ragout oder Braten, theils in Würsten beim Sängerfest gegessen und nach mehreren Tagen erkrankten daran gegen 500 Personen, von denen 5 gestorben sind.

Die ganze Epidemie bot den Aerzten das typische Bild des Nervenfiebers oder Unterleibstyphus und zeigte eclatant, dass die Krankheit auch auf solche Personen und selbst Thiere übertragbar war, die nicht vom ungesunden Fleisch gegessen, sondern nur mit Kranken in Berührung gekommen waren.

V. Als gesundheitsschädlich ist das Fleisch von Thieren zu betrachten, welches Parasiten enthält, die sich im Menschen weiter entwickeln (Finnen, Trichinen).

Die Finnen (Cysticercus cellulosae und mediocanellatae).

Schon seit lange ist es bekannt, dass die im Schweinefleisch (seltener im Rindfleisch) vorkommenden Finnen sich im Darm des

Menschen zum Bandwurm (Taenia solium und T. mediocanellata) ausbilden.

Die Schweinefinne ist im Fleisch mit blossen Augen sichtbar und kommt gewöhnlich einzeln, oft aber auch in grösseren Anhäufungen vor. So zählte Küchenmeister 1852 in 10 Gramm Schweinefleisch 70 Finnen. Sie erscheint als ein grauweisses Bläschen von der Grösse einer Erbse bis zu der einer Bohne, mit einem eingezogenen, mattweissen, stecknadelkopfgrossen Köpfchen, welches ganz dem eines Bandwurms gleicht. Unterm Mikroskop erkennt man an demselben schon bei schwacher Vergrösserung einen Kranz von 26—28 Häckchen; die Finne im Rind, welche zur Tänia mediocanellat. wird, hat keinen Hakenkranz. (Siehe die Abbildungen.)







Bandwurm oder Finnenkopf.



Schweinefinne



Schweinefinne mit vorgestecktem Kopf.

Im gekochten, gepökelten und geräucherten Fleisch findet man nur noch ein aus dem Kopf und eingeschrumpfter Thiermembran bestehendes, hanfkorngrosses, festes graues Knötchen, welches beim Kauen zwischen den Zähnen knackt.

Ist das finnige Fleisch, wie es meistens geschieht, zu Würsten mit verhackt worden, so kann man nur noch schwer unterm Mikroskop das graue Köpfchen oder einzelne Haken finden, die übrigens sehr charakteristisch sind.

Durch Kochen, Braten, Räuchern und Einsalzen werden die Finnen zwar an der Oberfläche des Fleisches zerstört, im tiefen Innern aber nur durch längere Einwirkung der Hitze oder des Salzes. Bleibt auch nur eine Finne lebendig, so wird sie im menschlichen Körper zum Bandwurm, und deshalb muss jedes finnige Fleisch, auch im zerhackten Zustand (in der Wurst) als schädlich betrachtet werden.

Das häufige Vorkommen der Finnen im Schweinefleisch ist einer der Hauptgründe, weshalb sich die Metzger so sehr gegen das öffentliche Schlachten in Schlachthäusern wehren.

Die Trichinen (Trichina spiralis).

Diese erst seit 1850 bekannten, mikroskopisch kleinen Rundwürmer haben in manchen Gegenden schon so bedeutende Epidemien und so zahlreiche Todesfälle hervorgerufen, dass die davon betroffenen Staaten besondere «Trichinenschauer» eingeführt haben, die jedes geschlachtete Schwein sofort darauf untersuchen müssen.

Die Trichinen finden sich bei unsern schlachtbaren Hausthieren nur im Schwein und stammen höchst wahrscheinlich von Ratten, die von erstern gefressen worden sind. (Neuerer Zeit will man in Wien aber auch Trychinosis nach Genuss von Pferdefleisch beobachtet haben.)

Eine Erkrankung der Schweine selbst wird dadurch nicht hervorgerufen. es ist also auch nicht möglich, sich durch das äussere Aussehen derselben vor den Trichinen zu schützen. Die Entwicklungsgeschichte dieses Wurmes ist eine eigenthümliche. Ist die Trichine durch die Nahrung in das Schwein gelangt, so wandert sie innert drei Tagen in den Dünndarm (Darmtrichine). Hier gebährt das grössere 1-3 Millimeter lange Weibchen in Zeit von drei Wochen 500-1000 lebendige Junge, worauf es stirbt. Die zarten, kaum 0,1 Millimeter langen Embryonen aber durchbohren sofort die Darmwand und wandern in 6 Tagen durch den ganzen Körper des Schweines, besonders durch die vordere Hälfte desselben, bis ihnen ein Hinderniss entgegentritt. Ein solches bilden die sehnigen Ansätze der Muskeln, womit diese an die Knochen geheftet sind; namentlich bevorzugen sie die Zwischenrippen-, Genick-, Kau- und Augenmuskeln. Nur an das Herz des Menschen und des Schweines gehen sie nicht. Die Trichine kommt dort zur Ruhe und wird in Zeit von 14 Tagen zu einer Millimeter langen Muskeltrichine. Bald rollt sich diese in der Muskelfaser zusammen und umgibt sich mit einer kalkartigen Kapsel, in welcher sie Jahre lang unverändert fortlebt.

Diese eingekapselten Muskeltrichinen sind es, die wir im Schweinefleisch finden. Gelangen sie in den Magen des Menschen, so löst die Magensäure die kalkige Hülle, die Trichine wird frei und beginnt nun denselben Lebenslauf und dieselben Wanderungen wie im Schwein, die aber für uns meistens von gefährlichen Folgen begleitet sind.

Die Krankheitserscheinungen nach dem Genuss von trichinösem Fleisch und die Heftigkeit derselben hängen von der Menge Trichinen ab, die in den Darm und in die Muskeln gelangt sind. Bei starker Inficirung tritt schon 12 Stunden nach dem Genuss des Fleisches Appetitlosigkeit und Uebelkeit ein, an die sich oft Darmkatarrh anschliesst.

Gewöhnlich aber zeigen sich die Symptome der Trichinosis erst, wenn die Krankheit in ihr zweites Stadium getreten ist, d. h. wenn die Darmtrichinen die Darmhaut durchbohrt haben und in die Muskulatur wandern, was frühestens nach dem siebenten Tag, meistens aber erst in der zweiten oder dritten Woche der Fall ist.

Das erste Merkmal ist fast immer ein gedunsenes Ansehen des Gesichtes mit Anschwellung der Augenlider, und allgemeine Abgeschlagenheit der Glieder. Bald treten auch heftige Schmerzen in der Muskulatur, Athmenbeschwerden und Anschwellungen der Extremitäten auf, wobei die Haut eine pralle Härte annimmt. Erschwertes Schlucken und Mundklämme, profuse Schweisse und typhoidisches Fieber folgen. Je nach dem Grade der Inficirung nehmen dann allmälig die Krankheits-Erscheinungen von der fünften Woche an ab, oder der Tod tritt ein.

Durch das Kochen, Einsalzen und Austrocknen kann trichinöses Schweinefleisch unschädlich gemacht werden, wenn die Einwirkung lange genug stattgefunden hat.

Schon bei 560 C. Hitze sterben die Trichinen, ehe solche aber nur 2 Zoll tief in das Fleisch eindringt, muss dasselbe mindestens 2 Stunden kochen; nach einstündigem Kochen hat Gerlach in der Mitte eines 4 Zoll dicken Fleischstücks noch lebende Trichinen gefunden. Beim Braten des Fleisches wirkt die Hitze noch langsamer ein, weil die sich bildende braune Kruste es verhindert. So weit das gekochte oder gebratene Fleisch noch röthlich erscheint, oder noch röthlicher Saft heraustritt, so weit sind auch die Trichinen noch lebendig.

Im Pokelfleisch sterben die Trichinen an der Oberfläche bald, bei $^{1}/_{2}$ —I Zoll Tiefe braucht es aber wochenlanger Einwirkung; Dr. Fourmant in Paris hat ein Stück trichinöses Schweinefleisch 15 Monate lang im Salze liegen lassen, ohne dass die Trichinen getödet waren. Bei grösserem Zusatz von Kochsalz sterben sie zwar früher, solches Fleisch ist aber selbst in den Würsten so stark versalzen, dass es ungeniessbar wird.

Das wirksamste Mittel bietet noch das vollständige Austrocknen des Fleisches; Räuchern allein tödtet die Trichinen nicht, Austrocknen an der Lust ist ebenso wirksam als Austrocknen im Rauch.

Das Fleisch in den amerikanischen Speckseiten und Schinken ist häufig trichinenhaltig, während in den Speckseiten europäischer Schweine

noch nie Trichinen gefunden worden sind. Das häufige Vorkommen von Trichinen im amerikanischen Fleisch hat die deutsche Reichsregierung vor Kurzem veranlasst, ein Verbot der Einfuhr von amerikanischen Schweinen, Schweinefleisch und Würsten zu erlassen.

Rohe Schinken, Hackfleisch und Würste bieten immer die grösste Gefahr und Ansteckung.

Einen gewissen Schutz gegen trichinöses Schweinesleisch gibt nur die mikroskopische Untersuchung desselben, aber auch diese reicht nicht immer hin, mit aller Sicherheit die Abwesenheit der Trichinen zu constatiren, da sich vereinzelte Trichinen der Entdeckung entziehen können. Deshalb ist z. B. in Zürich und Paris die officielle Trichinenschau wieder aufgehoben worden und zwar hauptsächlich aus dem Grunde, weil die Consumenten durch die Untersuchung sorglos gemacht werden und dann nicht mehr auf das gehörige Durchkochen des Fleisches achten.

Mikroskopische Untersuchung des Schweinesleisches auf Trichinen.

Die richtige mikroskopische Prüfung muss mindestens mit zehn bis zwölf verschiedenen Präparaten auf folgende Weise ausgeführt werden:

Da die Trichinen hauptsächlich an den sehnigen Theilen der Muskeln sitzen, namentlich am Zwerchfell, an den Kau- und Augenmuskeln, Nackenmuskeln, Zwischenrippen- und Lendenmuskeln, sowie an den Zwillingsmuskeln des Hintertheils, so muss man bei Untersuchung des Schweines selbst von diesen Theilen nehmen; hat man nur ein Stück Fleisch oder Schinken zu untersuchen, so nimmt man hauptsächlich vom Rand oder von der Nähe des Knochens die sehnigeren oder häutigeren Theile.

Mit einer feinen, gebogenen Scheere oder mit einem scharfen Rasirmesser schneidet man ein möglichst dünnes Stückchen Fleisch von der Grösse eines Stecknadelkopfes (nicht grösser!) ab, jedoch so, dass der Schnitt parallel mit der Muskelfaser, nicht durch dieselbe geht.

Das Fleischstückehen wird auf das Objektglas gebracht, mit den Präparirnadeln zerfasert, mit einem Tropfen Wasser oder Glycerin befeuchtet und mit dem Deckgläschen bedeckt. Ist das Fleischstückehen zu dick, so bleibt es undurchsichtig und dunkel. Die beste Vergrös200 Fleisch.

serung ist die 50-100fache, bei welcher die Trichine von der Grösse und Form beistehender Abbildung erscheint.



Trichinen in der Fleischfaser bei zoofacher Vergrösserung.



Weibliche Darmtrichine, Junge gebährend. 200fache Vergrösserung.

Hat man auf diese Weise noch keine Trichinen gefunden, so betupft man das Präparat mit einem Tropfen Kalilösung (I Theil auf 15 Theile Wasser), wodurch die Muskelfaser so durchsichtig wird, dass sie fast verschwindet, während die darin verborgen gewesenen Trichinen frei und unbeschädigt hervortreten. Sind die Trichinen aber schon vollständig eingekapselt, so nimmt man anstatt Kalilauge einen Tropfen Essigsäure, der die kalkige Hülle löst.

Wer einigemal Trichinen im Fleisch unterm Mikroskop beobachtet hat, wird sie nicht mit andern Gebilden der Fleischfaser oder mit andern Rundwürmern verwechseln können. Die Fleischfaser selbst charakterisirt sich durch ihre Quer- und Längsstreifung; Fettblasen bilden runde oder eiförmige Scheiben, Luftblasen haben einen dicken schwarzen Rand und verschwinden durch festeres Aufdrücken des Deckgläschens.

Die Trichinen haben ein vorderes spitses und hinteres diches Ende, zwei durch den Lichtreslex wohl zu unterscheidende, übereinander liegende glatte, farblose Häute ohne Querstreifung und im vorderen Theil des Leibes ein perlschnurartiges Organ, den Zellkörper, wie aus der Abbildung zu ersehen, während alle andern Rundwürmer an beiden Enden spits zulausen und dieses perlschnurartige Organ nicht besitzen, sondern vorn nur den leeren Oesophagus mit daran hängenden Magen und hinter diesen den Ansangstheil des Darmkanals erkennen lassen. Der hintere Theil der Leibeshöhle ist nur mit seinen Körnern, der Anlage sur den Darmkanal, gefüllt, während bei der gleichgrossen Muskeltrichine der Enddarm und die Anlage der Geschlechtsorgane deutlich zu erkennen ist.

In vielen grössern Städten haben bisher amtliche Taxen für die «Trichinenschau» bestanden, es scheint jedoch, dass einzelne Chemiker der Concurrenz wegen, solche Untersuchungen noch unter der Taxe gemacht haben, denn der Rath der Stadt Leipzig hat vor Kurzem eine Verordnung erlassen, laut welcher die verpflichteten Trichinenschauer bei Busse von Mrk. 150. — für jeden einzelnen Uebertretungsfall solche Untersuchungen nicht unter der folgenden Taxe ausführen dürfen.

Statt der bisher üblichen *Maximaltaxe* von Mrk. 1. — (?) dürfen jetzt von den Trichinenschauern *mindestens* die folgenden Gebühren erhoben werden:

- 1. von Fleischern pr. Schwein 50 Pfg.
- 2. von Restaurateuren und Productenhändlern . . . 75
- 3. von Personen, welche nicht gewerbsmässig Fleisch verkaufen Mrk. 1. —
- 4. für Untersuchung von Schinken und sonstigen Fleischtheilen pr. Stück 50 Pfg.

Motivirt wird diese Minimaltaxe durch die Erwägung, dass die Trichinenschau, wenn sie überhaupt dem Publikum die der Natur der Sache nach mögliche Garantie gewähren soll, eine siemlich mühsame und aufhältliche Arbeit ist und darum nur dann erwartet werden kann, wenn sie entsprechend belohnt wird.

Also eine Taxe von 50 Pfg. für die Untersuchung eines Schinkens, welche mindestens 2 Stunden Zeit und mindestens 12 Präparate verlangt, ist nach Leipziger Begriffen, eine entsprechende Belohnung für die Arbeit des Nahrungsmittel-Chemikers! Arme Chemiker, anderswoberechnet man für solche Untersuchungen, welche grosse Epidemien vermeiden können, mindestens 4—5 Mark!!!

Neuester Zeit will man in Amerika noch einen andern Parasiten des Schweinesleisches entdeckt haben, auf welchen die Doctoren Ballard und Klein die Ausmerksamkeit des medicinischen Congresses richteten. Es sind Bacillen, welche sich sowohl im rohen, als gekochten Schweinesleisch fanden und die Erkrankung vieler Personen verursachten, von denen mehrere starben. Die Krankheitssymptome bestanden in Diarrhoe, Erbrechen, Muskelschmerzen und grosser Niedergeschlagenheit. Ausserdem wurden Lungencongestionen beobachtet. In verschiedenen Körpertheilen der Gestorbenen konnten dieselbe Bacillenspecies nachgewiesen werden. Versuche an Thieren durch Fütterung und Inoculation der Bacillen ergaben dieselben Krankheitserscheinungen und Lungenhämorrhagie.

Auch in Deutschland ist von H. C. J. Duncker (Zeitschrift für mikroskopische Fleischschau, Berlin, Mitte 1881) ein anderer Parasit entdeckt worden, der sich im Zwergfell eines Schweines vorfand. Es waren egelähnliche mikroskopische Thierchen, ungefähr von der Grösse und Form einer Trichinenkapsel; sie sind äusserst zart, dünn und von grauer Farbe. Eine nähere Beschreibung derselben ist von Duncker im Verein mit den Prof. Hess in Hannover, Leuckhardt in Leipzig und Pagenstecher in Heidelberg gegeben worden.

Nach den Berichten des Fleischschauers sollen sich gleichzeitig in der Leber der betreffenden Schweine Egel (*Distomum hepaticum*) befunden haben. *Duncker* glaubt deshalb, dass man es mit den *Cercarien* des Leberegels zu thun habe. Zur Auffindung derselben empfiehlt er folgendes Verfahren:

Als Untersuchungsobject wähle man diejenigen Stellen des Zwergfelles, welche der Leber am nächsten liegen, entnehme den Muskelbündeln mit der Scheere möglichst feine Querschnitte, bringe diese mit Wasser auf den Objectträger und lege das Deckglas vorläufig lose auf. Jetzt untersucht man erst das Wasser auf Würmer, findet man keine, so beobachte man, ob sich zwischen den Muskelfasern graue, unförmliche, schlauchartige Gebilde wurmförmig bewegen. Findet man die Thiere, so wird man auch sofort die halbmondförmigen, weisslich schimmernden Magenschläuche im Innern erkennen. Mitunter treten sie deutlicher hervor, wenn man das Deckglas leise hin- und herschiebend etwas andrückt.

Ein dritter Parasit, welcher kürzlich in der Lunge eines Schweines gefunden und anfänglich für Trichinen gehalten worden, sist der Strongylus paradoxus Melis. Als Embryo hat er grosse Aehnlichkeit mit der Trichine, der ausgewachsene Wurm ist aber viel grösser, ferner ist er, wie alle andern Rundwürmer, an beiden Enden zugespitzt. Trichinen kommen auch in der Lunge des Schweines nicht vor.

VI. Als gesundheitsschädlich ist faules Fleisch zu betrachten.

Noch heute ist man darüber nicht im Klaren, welchem Stoff man bei der Fäulniss des Fleisches die giftigen Wirkungen zuschreiben soll und woraus das sogenannte «Wurstgift» besteht. Nach dem einen Forscher sind es mikroskopisch kleine Pilze (Sarcinia botulina), nach dem andern flüchtige Fettsäuren, oder giftige organische Basen.

Fleisch. 203

Sicher aber ist, dass durch fauliges Fleisch, Schinken, Würste und Fische schon vielfache Erkrankungen erfolgt sind, die den Tod oft zur Folge hatten. Vorsicht ist desshalb dringend geboten.

So lange der faulige Geruch des Fleisches nur an der Oberfläche desselben und schwach ist, das Fleisch selbst aber noch gut aussieht, ist es nicht schädlich; wenn es aber stark riecht, unansehnlich, mürbe und schmierig geworden ist, sobald das lockere Bindegewebe zwischen den Muskeln und namentlich zwischen den Muskelbündeln grünlich gefärbt oder ganz zerfallen ist, wodurch das Fleisch auf der Schnittfläche porös erscheint, so muss dasselbe als schädlich verworfen werden.

Schinken, die in Fäulniss übergehen, haben anstatt der schönen, rothen Farbe entweder eine mehr violette oder siegelfarbene, die an der Schnittsläche in Grau und an den Knochen in Gelb übergeht. Das Fleisch fühlt sich durch und durch weich und feucht an, das Fett ist körnig und enthält in einzelnen Zellen eine gelbliche, wässerige Flüssigkeit.

Namentlich sind es aber Würste, in denen das Fäulnissgift (Wurstgift) am heftigsten auftritt, und unter ihnen besonders Blut- und Leberwürste, die schon häufige Erkrankungen (hauptsächlich in Württemberg) und selbst den Tod hervorgerusen haben.

Aber auch unsere sogenannten Schüblinge, Cervelats, Knackwürste und dergl. können dazu Anlass geben, wenn sie ranzig oder säuerlich sind.

Fede Wurst, die einen auch nur schwach fauligen Geruch oder einen ranzigen Geschmack hat, oder im Innern grünliche und hochgelbe Fettstückchen zeigt, ist zu verwerfen. Blut- und Leberwürste haben aber oft noch gar keinen auffallenden Geruch und Geschmack, sind aber dennoch schon gistig, was von einer besondern Zersetzung der Wurstmasse herrühren muss.

Gewöhnlich sind solche Würste aber weich und schmierig, inwendig stellenweise hohl und das Fett grünlich oder gelblich gefärbt. Man hat auch schon einigemal an solchen Würsten im Dunkeln ein schwaches Leuchten (Phosphoresciren) wahrgenommen, und mir selbst sind zwei solche eclatante Fälle vorgekommen.

Eine Dame übersandte mir eine frische Leberwurst zur Untersuchung, die in der dunkeln Speisekammer so stark geleuchtet hatte, dass die Dame beim Eintritt glaubte, der Mond scheine darauf. Derselbe Fall ereignete sich acht Tage später mit einem Schübling vom gleichen, sonst gut beleumdeten Metzger.

Digitized by Google

Bei der Untersuchung, welche ich mit Herrn Professor Heinrich Frey an hiesiger Universität vornahm, zeigten sich auf der Oberfläche eine Menge leuchtender Sterne, die immer von Fettpartikelchen ausgingen, und unterm Mikroskop fanden wir sahlreiche, grüne Pilse und namentlich Margarin-Krystalle, die nur von einer Zersetzung des Fettes herrühren konnten.

Da wegen des Leuchtens noch Niemand von diesen Würsten gegessen hatte, so ist auch über gesundheitsschädliche Folgen derselben nichts zu berichten. Das Fleisch war gesund, aber der Speck schon ranzig.

Bei geräucherten Fischen (Bücklinge, Gangfische, Flundern u.dergl.), zu denen oft schon die ältesten Thiere genommen werden, hat man schon einigemal dieselben Krankheitserscheinungen beobachtet, wie bei verdorbenen Würsten.

Schmierig-weiche oder lederharte, schimmliche und ranzig riechende geräucherte Fische sind daher als gesundheitsschädlich zu betrachten. — Fische kommen fast stets schon todt auf unsere Wochenmärkte zum Verkauf, man muss sich daher vor solchen hüten, die von selbst crepirt sind und der Fäulniss nahe stehen. Wenn das Auge schon den Glans verloren, die rothen Kiemen blass geworden, das Fleisch so weich ist, dass Fingereindrücke darin sichtbar bleiben und die Schuppen leicht abfallen, sind dieselben zu verwerfen.

Auch das Geflügel kommt meistens schon todt und gerupft auf den Markt, was für die Küche zwar sehr angenehm ist, aber auch die Gefahr mit sich bringt, dass krepirte Thiere mitverkauft werden, was namentlich bei Hühnern der Fall ist, die Mäuse- und Rattengist gefressen haben.

Als besonders verdächtig sind diejenigen zu bezeichnen, welche keine Schlachtwunde am Kopf haben (kleinere Vögel werden jedoch auch durch Umdrehen des Halses getödtet). Aber auch die Schlachtwunde wird dem krepirten Geflügel oft nachträglich noch beigebracht, doch ist eine solche leicht zu erkennen, da die Blutunterlaufungen um die Wunde herum fehlen.



Fleischextract und Fleischconserven.

Der Fleischextract, dieses jetzt so viel gebrauchte Ersatzmittel für die Fleischbrühe, ist zwar bis jetzt noch nicht verfälscht worden, die Qualität desselben ist aber, je nach dem Fleisch der Thiere (Rinder, Büffel, Schafe) und der Bereitungsweise, verschieden. Selbst der Fleischextract einer und derselben Fabrik variirt in den Mengenverhältnissen der einzelnen Bestandtheile sehr, wie Versuche, welche die preussische Regierung mit dem Liebig'schen Fleischextract aus Frey-Bentos anstellen liess, hinlänglich bestätigen.

Die Bereitungsweise ist ziemlich einfach. Fein gehacktes, mageres Rind- oder Schaffleisch wird mit der 8—10fachen Menge Wasser gekocht, das Fett und geronnene Eiweiss entfernt und die Fleischlösung in Vaccuumapparaten zur Extractdicke eingedampft.

Guter Fleischextract ist eine braune, etwas hygroskopische Masse von der Consistenz des Honigs, meistens mit mehr oder weniger körnigen Abscheidungen vermischt, von fleischbrüh- und bratenartigem, schwach säuerlichem Geruch und Geschmack, leicht und fast klar in Wasser löslich.

Der aus Rindfleisch bereitete hat einen angenehmeren Geschmack, als der von Büffeln und Schafen.

Er muss 55—60 Procent in 80grädigem Alkohol lösliche Bestandtheile haben, darf, bei 110 Graden C. getrocknet, nicht mehr als 16 Procent Wasser verlieren (der meiste hat aber 18—25 Procent), Aether darf aus demselben kein oder nur bis 1½ Procent Fett ausziehen. Beim Aufkochen der wässerigen Lösung dürfen keine geronnenen Eiweisstoffe bemerklich sein. Der Aschengehalt soll 18—20 Procent betragen und zum grössten Theil aus phosphorsauren Salzen bestehen, und nur wenig Chlornatrium enthalten.

Der Stickstoffgehalt soll 81/2-91/2 Procent betragen.

Die hier zu Lande gangbarsten Sorten sind Liebig's Fleischextract von Fray-Bentos und Buschenthal's Fleischextract von Montevideo-Uruguay, welchen sich in neuester Zeit das von Dr. Kemmerich in Santa Elena (Argentinien) bereitete anschliesst und nach dem Urtheil gewichtiger Autoritäten das Liebig'sche Fleischextract an reinerem Geschmack, hohen Stickstoffgehalt und weniger Wassergehalt übertreffen soll.

Die ersteren enthalten in Präparaten der Wiener Weltausstellung nach Untersuchungen von P. Wagner:

	Wasser.	Trocken- substanz b. 110 ⁰	Asche	Organische Substanzen	Von der Trockensubst. in 80% Alk. löslich.	In 80 % Alkohol unlöslich
Liebig's Fleiso	h- 20,90%	79,10 ⁰ /0	21,50%	57,60	58,41	20,69
Buschenthal extra	ct 18,00	82,00	17,42	64,58	59,07	22,93
Kemmerich «	15,11	84,89	18,70	66,19	60,15	24,74
(nach Untersuchungen			(darin Phosphors.	(darin Sticksto	rff	
von Dr. Hulwa			6,28	10,63 %)		
in <i>Breslau</i>)			Kali 9,02)			

Ueber die jetzt in grosser Menge aus Amerika importirten Fleischconserven in verlötheten Blechschachteln (Corned beef, Roast beef, Rindszunge, Hummern u. s. w.) ist in neuerer Zeit viel geschrieben und behauptet worden, dass dieselben oft von crepirten Thieren und auf sehr
unreinliche Weise bereitet würden. Von amerikanischer Seite wird dies
freilich bestritten und ist auch wohl bei dem grossen Reichthum an den
betreffenden Thieren jedenfalls übertrieben.

Aber auch zu Aston bei Birmingham wurde erst vor Kurzem eine Firma bestraft, weil sie Fleisch von kranken Thieren und in verdorbenem Zustand zu diesen Zwecken benutzt hatte. Es wurden 352 Blechschachteln mit verdorbenem Pferdefleisch, ferner eine Quantität krankes Schweine- und Rindfleisch vorgefunden.

Eine fernere Klage darüber betrifft den Bleigehalt dieser Conserven, der durch das Verlöthen der Büchsen herrühren soll.

Es sind in der That auch solche bleihaltigen Fleischconserven gefunden worden und erst vor einem Jahre hat der Gesundheitsrath von *Carlsruhe* amtlich davor gewarnt; doch scheint es kaum möglich, dass durch das *Zulöthen* der Büchsen Blei in das Innere gelangen und dort durch den Fleischsaft angegriffen werden könne.

Mag dasselbe aber herrühren, woher es wolle, so ist es nicht zulässig und deshalb sind diese Conserven stets darauf zu untersuchen.

Weder in der Asche des Fleisches, nach deren Auflösung in verdünnter Salpetersäure, noch in der allenfallsigen Sauce darf Schwefelwasserstoff eine schwarze, noch verdünnte Schwefelsäure eine weisse Trübung hervorrufen.

Carne pura ist ein neueres, dem Fleischextract gleichwerthiges oder selbst übertreffendes Präparat, welches von einer Actiengesellschaft in Bremen, theils in Buenos-Ayres, theils in Berlin fabrizirt wird.

Das frische Fleisch wird von Fett, Sehnen und Knorpeln befreit, sofort in Trockenschränken getrocknet und zu feinem Pulver gemahlen. So kommt es als *Patentfleischpulver*, *Carne pura*, für sich oder in Verbindung mit getrockneten Gemüsen oder Gries, Graupen, Cacao und dergl., sowie in Form von *Bisquits* und Kinderzwieback in den Handel.

Es enthält alle Nährstoffe des frischen Fleisches, ist aber wegen seiner Pulverform leichter verdaulich, als gekochtes Fleisch.

Mit kochendem Wasser liefert es sofort eine kräftige Bouillon, oder Suppe mit Gemüsen und dergl.

Nach den Analysen von Prof. König in Münster besteht Carne pura aus:

Zu den Fleischconserven gehören auch die verschiedenen Sorten Würste, von welchen namentlich Brat- und Diegenwürste in letzten Jahren viel von sich reden machten, wegen eines Zusatzes von Getreidemehl, Kartoffelmehl, Bohnenmehl und dergl.

Manche Metzger behaupten, dass zu gewissen Wurstsorten ein kleiner Zusatz davon nothwendig sei, damit die Würste ein schöneres Aussehen und glatten Schnitt bekämen.

Von anderer Seite wird dies bestritten und thatsächlich sind früher alle Würste ohne diesen Zusatz fabrizirt worden und werden es jetzt noch in Privathäusern. Immerhin mag z. B. bei Bratwürsten ein kleiner Zusatz von 1—2 Procent gestattet sein, ohne dass der Metzger einen pecuniären Vortheil oder das Publikum irgend welchen Nachtheil dadurch erleidet; etwas anderes aber ist es, wenn Mengen von 10—20%

Mehl oder Stärke der Wurst zugesetzt werden, denn da liegt offenbar betrügerische Absicht zu Grunde und ausserdem können Gesundheitsstörungen dadurch hervorgerufen werden.

Dieser grössere Zusatz dient nämlich dazu, eine grosse Menge Wasser in die Wurst zu bringen, ohne dass dies sichtbar ist und es kommen thatsächlich Würste vor, die nur 25—27% Fleisch, aber 50 bis 60% Wasser und 10—20% Stärkemehl enthalten.

Ausserdem entsteht in solchen Würsten beim längern Liegen eine saure Gährung, die das Fett zersetzt und das Stärkemehl in sauren Kleister verwandelt, wodurch Magen- und Darmcatarrh, sowie Nesselsucht entstehen können. Es ist daher ganz gerechtfertigt, wenn die Behörden derartige Zusätze ganz verbieten oder nur auf kleine Mengen von 1-20/0 bei Bratwürsten beschränken.

Betupft man die Schnittfläche einer solchen Wurst mit verdünnter Fodlösung, so entstehen sofort blaue Flecken, die das Stärkemehl zu erkennen geben; hierbei ist jedoch nicht zu übersehen, dass auch der Pfeffer in der Wurst Stärkemehl enthält; vereinzelte kleine blaue Punkte sind daher nur diesem zuzuschreiben. Unterm Mikroskop zeigt sich das Mehl in der mit etwas Wasser zerriebenen Fleischfaser ganz deutlich und kann durch Betupfen mit Fodlösung gebläut werden. Getreidemehl hat kleine runde Stärkekörperchen, meist mit einem Punkt oder Nabel, je nach der Vergrösserung; Kartoffelstärke grössere ovale oder eiformige Stärkekörperchen.

Die quantitative Bestimmung des Mehl- resp. Stärkezusatzes kann auf zweierlei Art geschehen, entweder auf colorimetrischem Weg oder durch Ueberführung des Stärkemehls in Zucker:

1. Dr. Ambühl in St. Gallen bedient sich einer colorimetrischen Methode, die namentlich dann gute Resultate gibt, wenn nur einige wenige Procente Mehl in den Würsten sind.

Von fein gehackter Wurst werden 2 Gramm, von groben Würsten mit Speckstücken werden ca. 10 Gramm von verschiedenen Stellen der Wurst entnommen, mit 100 CC. Wasser verrieben, 10 Minuten gekocht, durchgeseiht und nach dem Erkalten auf ein Volumen von 200 CC. gebracht.

Diese Lösung wird nun mit einer Mehl-Lösung verglichen, welche 0,04 Gramm Mehl in 200 CC. Wasser enthält und also bei 2% Stärkemehl in der Wurst auf Zusatz von Jodtinctur dieselbe blaue Farbe hervorrusen muss.

Man bringt in zwei gleich grosse und weite graduirte Cylinder 20 CC. Wurstlösung und 20 CC. normale Mehllösung vermittelst Pipetten und setzt vorsichtig so lange *Jodtinctur* in einzelnen Tropfen bis zum Maximum der Bläuung zu. Diese bringt man durch Wasserzusatz auf gleiche Idensität im durchfallenden Licht.

Wenn a die Höhe der Wurstlösung und b die Normallösung bedeutet, so erfährt man den Procentgehalt an Mehl in der Wurst durch die Formel 2 a

Sind andere Mehlsorten in der Wurst, wie z. B. Kartoffelmehl, Bohnenmehl oder dergl., so muss natürlich auch diese Mehlart zur Normallösung genommen werden.

2. Nach *Medicus* und *Schwab*, verbessert von *Amthor* (Repertorium analyt. Chemiker Nr. 23, 1882).

Diese Methode bezweckt, das Stärkemehl durch Digestion mit *Diastase* (Malzabsud) in *Maltose* überzuführen, diese mit *Fehling*'scher Lösung zu titriren und als solche zu berechnen.

Hierbei entsteht aber ausser *Maltose* auch Traubenzucker und *Dextrin* in wechselnden Mengen, so dass die Berechnung auf *Maltose* ungenau ausfällt.

Amthor empfiehlt deshalb folgendes Verfahren:

10 Gramm der gut zerkleinerten, vorher womöglich mit Aether entfetteten Wurst werden längere Zeit mit Wasser gekocht und der auf 70° C. erkalteten Flüssigkeit etwas Diastase (Malzmehl ca. 5 Gr.) zugesetzt und eine Stunde lang bei gleicher Temperatur digerirt. Dann kocht man einmal auf, filtrirt, wäscht den Filterrückstand gut aus, dampst das Filtrat auf 95 CC. ein, setzt 5 CC. Salzsäure zu und erhitzt den Kolben im Kochsalzbad 3 Stunden lang. Jetzt wird die Flüssigkeit, die alle Stärke nunmehr als Traubenzucker enthält, mit Fehlingscher Lösung titrirt.

Die Menge des gefundenen Traubenzuckers mit 0,9 multiplicirt (111,11 Traubenzucker = 100 Stärke), ergibt die Menge Stärkemehl in obigen 10 Gramm Wurst.

Um namentlich den Cervelatwürsten eine schönere rothe Farbe zu geben, hat man sie mit Fuchsin gefärbt. Digerirt man ein Stück zerschnittener Wurst mit Spiritus, so färbt sich dieser nach kurzer Zeit roth, während ungefärbte Wurst keinen Farbstoff abgibt. Setzt man zu dem rothgefärbten Spiritus einige Tropfen Essigsäure oder Salz-

Digitized by Google

säure, so verschwindet die Fuchsinfarbe, während Blutfarbstoff erst recht sichtbar würde.

Prof. Fleck in Dresden hat eine Methode zur quantitativen Bestimmung des Fuchsins bekannt gemacht. Da aber zum Rothfärben der Würste immer nur sehr wenig Fuchsin gebraucht wird, so ist es in hygienischer Beziehung ziemlich gleichgültig, ob I oder 5 Milligramm Fuchsin darin sind und deshalb eine quantitative Bestimmung desselben fast immer unnöthig.

Die Butter.

Die in der Milch enthaltenen mikroskopisch kleinen Fettkügelchen lassen sich durch anhaltendes Schütteln oder Schlagen der Milch bei einer Temperatur von 10—30 Graden C. anfangs zu kleinen, später immer grösser werdenden Klümpchen vereinigen und abscheiden.

Durch wiederholtes Waschen und Drücken von den noch anhaftenden Milchtheilen möglichst befreit, geben sie die Butter.

In diesem Zustande enthält sie 85—90 Procent reines Butterfett, der Rest besteht aus Wasser, 10—15%, mit etwas Milchzucker, Käsestoff und Salzen, der sogenannten Buttermilch.

Der Gehalt an letzterer gibt der Butter den bekannten rahmartigen, angenehmen Geschmack, anderseits trägt derselbe aber auch zum raschern Verderben, dem Ranzigwerden bei.

Je besser die Butter ausgewaschen war, um so länger erhält sie sich auch frisch.

Theils um den Geschmack zu heben, theils um sie besser zu conserviren, setzt man in Norddeutschland der Butter pr. Pfund ¹/₂—I Loth Kochsalz zu, in England 2 Loth einer Mischung von 2 Theilen Kochsalz, I Theil Salpeter und I Theil Zucker (gesalzene Butter), während bei uns und in allen südlichen Ländern immer nur ungesalzene (süsse) Butter gebraucht wird.

Durch das Salzen wird übrigens das Gewicht der Butter nicht vermehrt, da durch das Einkneten des Salzes ziemlich das gleiche Gewicht an Buttermilch herausgearbeitet wird.

Das Auslassen der Butter bezweckt, sie von der Buttermilch und namentlich von dem darin enthaltenen Käsestoff zu trennen, was ihre längere Haltbarkeit bedingt.

Gute, reine Butter muss eine blassgelbe Farbe, angenehmen, nicht ranzigen Geruch und Geschmack haben, geschmeidig fett und auf der

Schnittfläche von ganz gleichmässigem Aussehen sein. Weisse Punkte und Flecken kommen von geronnenem Käsestoff, austretende milchige Flüssigkeit oder Wasser beweist schlechtes Auswaschen der Buttermilch oder absichtlichen Zusatz derselben oder von Wasser. Bröckliche Butter ist mit fremden Bestandtheilen vermischt.

Die schöne hochgelbe Farbe, welche die meiste Butter hat, kann nur zur Zeit des Grünfutters (Maibutter, Grasbutter) eine natürliche sein, gewöhnlich wird sie künstlich gefärbt mit Orleans (Annato), Saffran, Curcuma, Ringelblumen (Calendula officin) oder dem Saft der Mohrrüben. Dies kann man jedoch nicht als Fälschung betrachten, da die Consumenten solche Butter der blassgelben vorziehen und nur sehr geringe Mengen Farbstoff nöthig sind.

Man hat sie aber auch schon, namentlich in Paris, mit Chromgelb gefärbt, was natürlich der Butter giftige Eigenschaften ertheilt, und Professor Piccard in Basel hat solche mit Victoriagelb (Saffran-Surrogat), Dinitrocressol, einer Anilinfarbe, gefärbt gefunden.

Verfälschungen der Butter.

Diese betreffen entweder Stoffe, die das Gewicht derselben vermehren sollen, wie Buttermilch, Wasser, Salz, Kartoffelmehl, Kartoffelbrei, weisser Käse, Getreidemehl, Kreide, Gyps u. dergl., oder billigere Fettarten und Buttersurrogate, die mit ihr vermischt oder ihr ganz substituirt werden. Die ersteren Verfälschungen sind sehr leicht zu erkennen, viel schwieriger dagegen die zweiten.

Ein grosser Theil der «Kübel- oder Schmalzbutter», die oft unter hochtönenden Namen, wie «Prima-Alpenbutter» und dergl., angepriesen wird, enthält gar keine Butter, sondern besteht aus Mischungen von amerikanischem Schweinefett oder gereinigtem Rüböl mit Nierenfett und Milch, denen auch zur Erhöhung der Farbe noch Cocosnussöl (Palmöl) zugesetzt wird.

Mit dieser unangenehm schmeckenden und noch unangenehmer riechenden «Schmalzbutter», die leider an vielen Orten, namentlich in Gasthöfen und Wirthschaften Eingang gefunden hat, ist ein anderes Buttersurrogat nicht zu verwechseln, welches seit einigen Jahren unter

dem Namen «Oleo-Margarine» oder auch «Wiener-, Frankfurter- und dergl. Sparbutter» in den Handel kommt.

Die französische Oleo-Margarine wurde zur Zeit der letzten Belagerung von Paris vom Chemiker Mège-Mouriez erstellt und vom Pariser Magistrat mit der grossen goldenen Medaille ausgezeichnet.

Sie enthält ganz dieselben Fettsubstanzen wie die wirkliche Butter und unterscheidet sich von dieser äusserlich nur durch den weniger rahmartigen Geschmack.

Die Bereitungsweise besteht darin, dass ganz frisches und wohlgereinigtes Rindstalg, fein verhackt, dem Druck schwerer hydraulischer Pressen ausgesetzt wird, wobei nur die weicheren Bestandtheile des Talges, Olein und Margarin, ausgepresst werden, das festere Stearin aber zurückbleibt. Erstere beiden werden mit Milch verbuttert und geben so die «Sparbutter», welche nicht allein billiger ist wie die ächte, sondern auch noch den Vortheil hat, weniger leicht ranzig zu werden. — Sie kommt in länglichen Stücken von 1/2 Kilo Gewicht, in Mousseline eingewickelt, in den Handel.

Neuerer Zeit sind fast in allen Ländern, besonders aber in Amerika und Holland, solche Kunstbutterfabriken entstanden, die nicht immer nach demselben Verfahren arbeiten und deren Producte desshalb oft auch von sehr verschiedener Qualität sind.

In Amerika darf solche Butter nur unter dem Namen «Kunstbutter» verkauft werden und jedes Papier, in welches sie eingewickelt wird, muss mit diesem Namen bezeichnet sein, ähnlich in Wien und Paris, an letzterm Ort darf sie nicht in den Halles centrales verkauft werden.

Der Schmelzpunkt ächter ausgelassener Butter liegt bei 36 Graden C., der der Sparbutter bei 27 Graden C., der Erstarrungspunkt der ersten bei 23° C., derjenige der Kunstbutter bei 25° C.

Der Gehalt an festen, unlöslichen Fettsäuren beträgt bei letzterer 92-95 Procent, bei ächter Butter 86-88 Procent.

Mischungen von Oleomargarin und ächter Butter werden durch die Bestimmung der Fettsäuremenge (Seite 220—225), sowie durch die Bestimmung des spec. Gewichts erkannt (Seite 219).

Diverse Analysen von Wiener und Zürcher Sparbutter ergaben mir

Fett $89-93 \, {}^{0}/_{0}$ Wasser $10-7 \, {}^{3}$ Caseïn etc. $1,5-2,5 \, {}^{3}$



1. Untersuchung der Butter auf Stoffe, die das Gewicht derselben vermehren sollen.

(Wasser, Buttermilch, Kartoffelmehl und -Brei, Käse, Getreidemehl, Kreide, Gyps und Schwerspath.)

Zur Untersuchung muss man nicht nur Proben von der Oberfläche der Butter, sondern auch aus der Mitte oder dem Boden der Gefässe entnehmen, weil oft, namentlich bei der Fassbutter, die obern Schichten gute Butter enthalten, während die untern verfälscht sind. Oben genannte feste Stoffe geben sich schon dadurch zu erkennen, dass die Butter im Munde nur unvollständig zergeht und auf der Zunge die festen Stoffe zurücklässt; auch findet man sie unterm Mikroskop.

- 1. Um den Gehalt an reinem Butterfett zu erfahren, werden 2 Gramm Butter in einem Porzellanschälchen mit 30 Gramm scharf getrocknetem Sand vermischt, in eine Patrone von Fliesspapier gebracht, das Schälchen mit Aether gut ausgewaschen und die Patrone im Soxhlet schen Heberapparat entfettet (wie bei Milch, S. 16). Die ätherische Fettlösung, verdunstet, soll mindestens 85% getrocknetes Butterfett hinterlassen.
- 2. 2 Gramm Butter werden in einem tarirten Schälchen so lange bei 1000 im Luftbad getrocknet, bis keine Gewichtsabnahme mehr stattfindet. Der Gewichtsverlust entspricht der Menge Wasser in der Butter.

Die trockne Butter wird in Aether gelöst, die Lösung durch ein scharf getrocknetes und gewogenes Filter vom Rückstand abfiltrirt und Filter nebst Rückstand mit Aether gut ausgewaschen.

Der Rückstand auf dem Filter, getrocknet, ergibt die Menge der andern Butterbestandtheile (Caseïn, Albumin und Milchzucker), sowie allenfallsiger fremder Zusätze, welche weiter untersucht werden können, wie sub 3 angegeben ist.

Die ätherische Fettlösung, verdunstet, ergibt die Menge des reinen, bei 100 Grad getrockneten Butterfettes.

3. In ein hohes Cylinderglas, das genau tarirt wird, wiegt man 50 Gramm Butter und 100 Gramm reines warmes Wasser ab. Wenn die Butter geschmolzen ist (was man nöthigenfalls durch äussere Wärme unterstützt), verschliesst man das Glas mit einem guten, genässten Pfropfen und bindet denselben noch mit Bindfaden fester,

Butter.

215

damit er nicht herausgedrängt werden kann. Nun schüttelt man tüchtig durcheinander, wendet das Glas um, stellt es, mit dem Pfropfen nach unten, in ein hohes Gefäss mit warmem Wasser und lässt es so bis zum völligen Erkalten und Erstarren der Butter stehen. Jetzt nimmt man das Glas, ohne es umzuwenden, heraus, öffnet von unten den Pfropfen und lässt das gesammelte Wasser in eine Porcellanschale vollständig abfliessen.

Da meistens noch etwas Caseïn an der Butter fest haftet, so schmilzt man sie nochmals mit heissem Wasser und wiederholt obige Operation.

Das Glas mit der Butter wird bei 1000 C. im Luftbad vollständig getrocknet und gewogen. Der Gewichtsverlust ergibt die Menge Buttermilch in 50 Gramm Butter.

In guter Butter darf der Gehalt an Buttermilch 15% nicht übersteigen, doch werden auch bis 20% tolerirt.

Die Flüssigkeit in der Porcellanschale wird auf ein Filter gegossen, der Rückstand auf demselben gut ausgewaschen und die Waschwasser, mit dem Filtrat vereinigt, vorläufig bei Seite gestellt.

Der Rückstand auf dem Filter enthält den Käsestoff aus der Butter, dann aber auch alle oben genannten allenfallsigen Verfälschungen, mit Ausnahme von Wasser und Kochsalz.

Digerirt man den Rückstand mit etwas Salmiakgeist, so löst sich der Käsestoff darin auf, alle andern Substanzen aber bleiben ungelöst und können unter dem Mikroskop erkannt werden.

Kartoffelmehl und -Brei, sowie Getreidemehl, geben sich durch die Stärkekörperchen zu erkennen, die beim Betupfen mit Jodtinctur blau werden; Kreide, Schwerspath und Gyps durch ihr krystallinisches Aussehen.

Kocht man den Rückstand mit Wasser aus und prüft einen Theil des Filtrats mit Jodlösung, so geben sich alle stärkemehlhaltigen Substanzen durch blaue oder röthliche Färbung der Flüssigkeit zu erkennen, — ein anderer Theil des Filtrats, mit Chlorbaryumlösung versetzt, gibt bei Gegenwart von Gyps einen weissen, in Salpetersäure unlöslichen Niederschlag.

Kreide wird vom Wasser nicht aufgelöst, bei Zusatz von Salz- oder Salpetersäure braust dieselbe aber auf, wegen Entweichen von Kohlensäure, und oxalsaures Ammon nebst einigen Tropfen Salmiakgeist gibt dann einen weissen Niederschlag von Kalk.

Schwerspath ist in Wasser und Säuren unlöslich, bleibt also als weisses Pulver zurück.

3. Hat man Grund, die früher zurückgestellte wässerige Flüssigkeit auf Kochsalz, Borax oder Alaun zu prüfen, welch' beide letztere zugesetzt werden, um mehr Wasser mit der Butter verbinden zu können, so verdampft man die Flüssigkeit zur Trockne und vermischt einen kleinen Theil des scharf getrockneten Rückstandes in einem Porcellanschälchen, oder auf einem Eisenblech, mit etwas Weingeist und einigen Tropfen concentrirter Schwefelsäure. Wird die Mischung nun angezündet, so hat die Flamme kurz vor dem Verlöschen eine grüne Farbe, wenn Borax zugegen war.

Der übrige Theil des Rückstandes wird wieder in Wasser aufgelöst und ein Theil der Lösung mit salpetersaurem Silber versetzt. Ein weisser, käsiger Niederschlag, der in Salpetersäure sich nicht, aber in Ammoniak löst, beweist Chlor, resp. Kochsalz.

Ein anderer Theil der Lösung, mit Ammoniak versetzt, bildet einen gallertartigen Niederschlag, wenn Thonerde, resp. Alaun zugegen war.

2. Untersuchung der Butter auf künstliche Farbstoffe.

Will man diese nachweisen, so verdampft man das sub 2 erhaltene Wasser zu 8/4 und prüft den Rückstand mit:

- I. Aetznatron oder Ammoniak; dunklere, braunrothe Färbung: Curcuma.
- 2. Concentrirte Schwefelsäure; blaue Färbung und nach Wasserzusatz: Abscheidung schmutzig-grüner Flocken: Orleans.
- 3. Salzsäure oder Salpetersäure; Entfärbung und gelber krystallinischer Niederschlag: Victoriagelb. (Saffran-Surrogat.)
- 4. Salpetersaures Silberoxyd oder Eisenchlorür: schwarze Färbung der Flüssigkeit und grauschwarzer Niederschlag: Ringelblume (Calendula officin).

In gesalzener Butter wird salpetersaures Silberoxyd stets einen weissen, käsigen Niederschlag hinterlassen, der sich in Ammon wieder auflöst.

- 5. Citronensäure, grünlich gefärbte Flüssigkeit: Saffran.
- 6. Chromgelb würde im Wasser als schweres, gelbes Pulver zurückbleiben. Man nimmt etwas davon vor das Löthrohr auf die

Kohle, glüht und erhält ein *Bleikorn*, oder man löst das Pulver in *Salpetersäure* und setzt verdünnte *Schwefelsäure* zu. Weisser Niederschlag: *Blei*.

Gewöhnlich ist jedoch so wenig Butterfarbe verwendet worden, dass keine Reactionen eintreten; man muss alsdann eine grössere Menge Butter mit warmem Wasser auswaschen und dieses durch Verdunsten concentriren.

3. Untersuchung der Butter auf metallische Verunreinigungen.

Durch das Aufbewahren der Butter in Kupfer- oder Zinkgefässen, sowie in solchen mit schlechter Bleiglasur kann dieselbe gesundheitsschädlich werden, ebenso bei einer künstlichen Färbung derselben mit *Chromblei*, was übrigens bei uns nie vorkommt und wohl auch anderwärts sehr selten ist.

50 Gramm Butter werden mit 100—120 Gramm Wasser und 10 Gramm reiner Salzsäure oder Salzetersäure in einer Porcellanschale unter fortwährendem Umrühren ¹/₄ Stunde lang gekocht, dann erkalten gelassen und das Ganze auf ein vorher genässtes Filter gebracht. Das Filtrat, in mehrere Reagenzgläschen vertheilt, wird wie folgt geprüft:

- Zusatz von Schwefelwasserstoffwasser: keine Färbung und kein Niederschlag: Abwesenheit von Blei und Kupfer. Schwarzer Niederschlag: Blei oder Kupfer.
- 2. Zusatz von verdünnter Schwefelsäure: weisse Trübung und Niederschlag: Blei.
- 3. Zusatz von Ferrocyankalium (gelbem Blutlaugensalz): rothbrauner Niederschlag: Kupfer.
- 4. War auf Zusatz von Schwefelwasserstoff kein Niederschlag entstanden, so setzt man etwas überschüssiges Ammoniak zu. Ein jetzt entstehender weisser Niederschlag beweist Zink.

Eine grünschwärzliche Färbung der Flüssigkeit würde Spuren von Eisen verrathen, die als unschädlich zu betrachten sind.

War gleichzeitig Blei oder Kupfer vorhanden, so muss dasselbe vor der Prüfung auf Zink durch Schwefelwasserstoff erst vollständig ausgefällt und abfiltrirt werden. Das Filtrat wird dann erst mit Ammon versetzt u. s. w. Uebrigens wird immer nur eins oder das andere von obigen Metallen in der Butter sein.

4. Untersuchung der Butter auf fremde Fette.

Abermals betreten wir hier eins der schwierigsten Capitel der Lebensmittel-Analyse und erst seit einigen Jahren sind Untersuchungsmethoden gefunden worden, die uns gestatten, wenigstens mit einiger Sicherheit anzugeben, ob eine Butter überhaupt mit einer grössern Menge fremder Fettstoffe verfälscht worden ist oder nicht. Welche Fettstoffe diess aber sind, darüber können wir nichts sagen und alle Erkennungszeichen für dieselben, die bisher dafür angegeben wurden, haben sich als ungenau und sogar als falsch erwiesen, weshalb wir dieselben hier nicht mehr erwähnen.

Höchstens lässt sich Rindstalg dadurch erkennen, dass man mit der verdächtigen, geschmolzenen Butter einen baumwollenen Docht tränkt, diesen anzündet und bald wieder ausbläst, wobei sich der Talggeruch bemerkbar macht. Doch kann auch in reiner, aber alt und ranzig gewordener Butter solcher Talggeruch auftreten.

Ebenso lässt sich eine nur aus Schweinefett, oder Rüböl und Rindstalg bereitete Fassbutter wohl daran erkennen, dass sie mit Weingeist und etwas verdünnter Schwefelsäure, auf dem Wasserbad erwärmt, keinen Geruch nach Butteraether entwickelt, aber in Mischungen mit ächter Butter verschwindet auch dieses Merkmal mehr und mehr.

Die einzigen Methoden, welche einige Sicherheit über fremde Fettstoffe in der Butter geben, sind:

Die Bestimmung des specifischen Gewichtes des reinen Buttersettes bei 100° C.

Die mikroskopische Prüfung der Butter.

Die Bestimmung der Fettsäuren in der Butter.

Von diesen drei Methoden gebe ich der ersten vor allen andern den Vorzug, weil sie die einfachste, genaueste und schnellste ist.

a. Bestimmung des specifischen Gewichtes des reinen Butterfettes,

nach Königs oder Ambühl.

Eine gewisse Menge ausgelassener und vom Sediment abfiltrirter Butter wird in einem geeigneten Reagenzcylinder in kochendes Wasser gehängt und das specifische Gewicht des geschmolzenen Butterfettes bei 100° C. bestimmt.

Butter. 219

Königs hat zu diesen Untersuchungen besondere Wasserbäder mit constantem Niveau und gut schliessendem Deckel construirt, in welchen 4 Löcher dazu bestimmt sind, 4 Glascylinder von 11/4" Breite und 8—9" Länge vermittelst Caoutchoukringen einzuhängen. In diesen wird das geschmolzene und auf 1000 erhitzte Butterfett mit besonders dazu bestimmten kleinen Aräometern von 0,845—0,870 spec. Gewicht bestimmt.

Nach Dr. Königs beträgt das specifische Gewicht bei 1000 C.

von	reinem Butterfett	ο,	865	(o,80	68,	m	eist	ens	s 0,867	nach Ambühl: 0,866—0,867,3
•	der Kunstbutter	•				•			•	0,859	_
•	dem Rindsfett	•					•			0,860	0,852
>	dem Hammelfett		•							0,860	0,859,5
>	dem Schweinefett	t								0,861	0,860,6

Mischungen von reiner Butter mit einem dieser Fette liegen zwischen 0,859 und 0,865°.

Dr. Ambühl, Kantonschemiker in St. Gallen, hat diesen Apparat noch etwas vereinfacht und an den Aräometer, welchen er Butterwaage nennt, analog der Müller'schen Milchwaage, Grade angebracht, aus welchen durch Vorsetzung der Ziffern 0,8 das specifische Gewicht resultirt, also 60 Buttergrade = 0,860 specifisches Gewicht.

Nach Ambühl's und meinen eigenen Versuchen besitzt reine Butter nur ein specifisches Gewicht von 0,866—0,868 bei 100° C.; bei 0,865 und darunter ist also eine Butter als verfälscht zu betrachten.

Kübelschmalz ergab nach Ambühl
$$62^{\circ}$$
 (= 0,862 spec. Gewicht).
Butter mit $15^{\circ}/_{0}$ Rindsfett $65,4$.

Auf demselben Prinzip der Bestimmung des specifischen Gewichts der Butter im Wasserbad bei 100°C. beruht ferner ein in Frankreich neuester Zeit erfundenes Instrument, «Margarimetre» genannt, dessen Aräometer in 11 Grade getheilt ist, von denen der Nullpunkt reine Butter anzeigt, jeder der 10 weitern Grade bedeutet 10°/0 anderes Fett (?), so dass der letzte Grad nur fremdes Fett nachweist.

In Paris soll dieser Margarimeter überall eingeführt sein und sich bewährt haben (Milchzeitung Nr. 8, 1881, Bremen).

Ein noch einfacheres Verfahren empfiehlt Casamajor:

Das specifische Gewicht der reinen Butter beträgt bei 150 C. 0,926

einem Spiritus von 53,70/0 Tr.

Das specif. Gewicht des reinen Oleomargarins beträgt bei 15° C. 0,915

— einem Spiritus von 59,2°/0.

Man stellt sich nun Spiritus von 55° Tr. (= 0,9234) spec. Gewicht bei 15° C. dar und lässt einen grossen Tropfen geschmolzener Butter vorsichtig hineinfallen. Reine Butter sinkt unter, während Oleomargarin auf der Oberfläche bleibt. Dasselbe geschieht, wenn dem Oleomargarin 1/3 ächte Butter beigemischt war.

Gesalzene Butter muss vorher durch Waschen von allem Salz befreit werden.

b. Mikroskopische Prüfung der Butter.

Diese von *Mylius* und *Skalweit* empfohlene Methode beruht auf der Erfahrung, dass *nicht* geschmolzene Butter unterm Mikroskop bei polarisirtem Licht dunkel erscheint, während alle *bereits geschmolzenen* Fette als glänzende Fettpunkte hervortreten.

Man bringt ein wenig Butter auf den Objectträger, legt ein Deckplättchen darüber und beobachtet bei 250—300maliger Vergrösserung. Zeigen sich keine hellen Puncte in der dunkeln Butter und stimmt auch das specifische Gewicht mit reiner Butter überein, so braucht es keine weitere Untersuchung auf fremde Fette, andernfalls geht man zum folgenden Kapitel Bestimmung der Fettsäuren.

c. Bestimmung der Fettsäuren,

1. der festen, nach O. Hehner.

Die erste, auf wissenschaftlicher Basis beruhende Methode zur Erkennung fremder Fettstoffe in der Butter gab vor einigen Jahren O. Hehner, Chemiker, auf der Insel Wight.

Diese Methode beruht darauf, dass reine Butter zwischen 85,5 bis 87,5 Procent feste Fettsäuren, alle andern thierischen Fette aber 95 bis 95,5 Procent davon enthalten sollen. Eine mit Schweinefett, Rindstalg und dergl. verfälschte Butter muss daher auch 87,5 Procentgehalt um so mehr überschreiten, je mehr sie fremde thierische Fette enthält.

Man hat diese Methode anfänglich mit grosser Freude begrüsst, doch hat später Prof. Reichardt in Jena behauptet, dass dieser Pro-

Butter.

. 221

centgehalt zu hoch gegriffen sei und auf 86,80% reducirt werden müsse, da Mischungen von reiner Butter mit 10% Schweinesett oder Rindstalg auch nur 87,36—87,88% Fettsäuren ergäben und solglich sich der Entdeckung entzögen. — Anderseits behauptet Dr. Filsinger in Dresden, Fleischmann und P. Vieth in Raden (Fresenius, Zeitschrift Nr. 17, 287), sowie neuester Zeit A. Hanssen (Inaugural-Dissertation), dass in reiner Butter die sesten Fettsäuren bis zu 89,73% steigen können.

Zahlreiche Butteruntersuchungen, von mir mit Schweizerbutter.ausgeführt, haben immer nur 86—88% feste Fettsäuren in reiner Butter ergeben.

Man verfährt folgendermaassen:

20 Gramm Butter werden im Wasserbad geschmolzen und das Butterfett vom Bodensatz durch ein trockenes Filter abfiltrirt. Von diesem reinen Butterfett bringt man 5 Gramm in ein Porzellanschälchen, setzt 50 Cubik-Centimeter Alkohol und 2 Gramm trockenes Aetzkali hinzu und erwärmt auf dem Wasserbad so lange, bis das Butterfett sich ganz aufgelöst und verseift hat, oder bis einige Tropfen destillirtes Wasser keine Trübung von ausgeschiedenem Fett mehr hervorbringen. Hierbei entwickelt sich in guter Butter von Anfang an ein starker Geruch von Buttersäureäther.

Die entstandene Seifenlösung wird dann zur Entfernung des Alkohols auf dem Wasserbade zur Syrupsconsistenz verdampft und der Rückstand in 100 Cubik-Centimeter Wasser wieder gelöst.

Nun setzt man zu dieser Lösung verdünnte Schwefelsäure oder Salzsäure bis zur stark sauern Reaction, wobei sich die Fettsäuren als käsige Massen auf der Oberfläche abscheiden.

Das Erhitzen wird eine halbe Stunde lang fortgesetzt, bis die Fettsäuren zu einem klaren Oel geschmolzen sind und die wässerige Flüssigkeit sich fast vollständig geklärt hat.

Mittlerweile hat man im Wasserbade ein 4—5 Zoll im Durchmesser grosses Filter von dichtestem schwedischem Filtrirpapier getrocknet. Das Filtrirpapier muss von der besten Qualität und so dicht sein, dass selbst heisses Wasser nur tropfenweise durchgeht. Gewöhnliches Filtrirpapier lässt leicht die zu filtrirende Flüssigkeit trübe durchlaufen. Man wäge ein kleines Bechergläschen, ferner das getrocknete Filter, so erhält man das Gewicht des Filters plus Bechergläschen.

Das gewogene Filter wird dicht in einem Trichter angelegt, gehörig befeuchtet und halb mit Wasser gefüllt, dann giesst man den

Inhalt der Schaale auf und wäscht diese und den Glasstab mit kochendem Wasser nach.

Die Fettsäuren werden auf dem Filter mit kochendem Wasser auf das Sorgfältigste gewaschen. Man fülle den Trichter nie mehr als zu ²/s voll. Wenn das Filtrat, mit Lackmustinctur geprüft, nicht mehr sauer erscheint (5 Gramm Fett brauchen gewöhnlich I Liter kochendes Wasser), lässt man alles Wasser abtropfen und taucht den Trichter in ein mit kaltem Wasser gefülltes Becherglas, so dass der Spiegel der Flüssigkeit innen und aussen annähernd derselbe ist. Sobald die Fettsäuren erstarrt sind, wird das Filter aus dem Trichter herausgenommen, in das gewogene Becherglas gestellt und im Wasserbad zu constantem Gewicht getrocknet.

Zur Berechnung der zugesetzten Mengen fremder Fette geht Hehner von der auf vielfältige Versuche gestützten Ansicht aus, dass die gewöhnlichen Fette, mit Ausnahme der Butter, keine flüchtigen Fettsäuren enthalten und deshalb 95,28—95,73, oder im Durchschnitt 95,5 Procent feste Fettsäuren ergeben, Butter aber nach Entfernung der löslichen Fettsäuren durchschnittlich nur 87,5 feste Fettsäuren. Der Unterschied an diesem Gehalt beträgt demnach 8 Procent. Zieht man demnach von der erhaltenen Menge Fettsäuren 87,5 ab, multiplicirt den Rest mit 100 und dividirt diese Zahl mit 8, so erhält man die in 100 Theilen Butter gefundenen fremden Fette in Procenten.

Angenommen, man hätte aus 5 Gramm Butter 4,50 Gramm Fettsäuren erhalten, so betragen diese auf 100 berechnet 90 Procent. Wir ziehen also 87,5 von 90 ab, multipliciren die übrig bleibenden 2,5 mit 100 und dividiren in die erhaltenen 250 mit 8. Der Quotient ist 32,5, folglich enthält die untersuchte Butter 32,5 Procent fremdes Fett.

Nicht zu übersehen ist aber dabei, dass der Versuch mit reinem, d. h. von Buttermilch befreiten Butterfett angestellt wurde. Da aber die Butter oft noch 15—20% davon enthält, so muss dieser Gehalt erst ermittelt und in Abzug gebracht werden, um die richtige Menge fremden Fettes in 100 Theilen der untersuchten Butter zu finden.

Beträgt der Buttermilchgehalt z. B. 20 Procent, das wirkliche Butterfett also nur 80 Procent, so sind nur 26 Procent fremdes Fett darin, nach dem Ansatz: 100: 32,5 = 80: x = 26 Procent.

Diese Methode der Butteruntersuchung erfordert viel Aufmerksamkeit, sehr genaues Arbeiten und viel Zeit. Namentlich ist das Auswaschen der Fettsäuren auf einem kleinen Filter mit I Liter kochendem Wasser eine höchst langwierige und umständliche Sache, denn Butter. 223

sie braucht fast 24 Stunden Zeit und während dem muss immer kochendes, destillirtes Wasser zur Hand sein.

Wenn das Waschen des Oeles auf dem Filter nicht ganz gründlich vorgenommen wurde, so ist constantes Gewicht nur sehr schwer oder gar nicht zu erreichen. Die nur mit Schwierigkeit löslichen Buttersäuren, wie *Capronsäure*, bleiben dann in den ganz unlöslichen Säuren gelöst und verflüchtigen sich langsam beim Trocknen. Hierin mag der Grund liegen, dass oft mehr Fettsäuren gefunden wurden, als wirklich in der Butter waren.

Ich habe deshalb diese Methode insofern modificirt, als ich den ausgeschiedenen Fettsäuren in der Porzellanschaale 5 Gramm weisses Wachs zusetze, welches sich mit denselben vermischt und in der erkalteten Flüssigkeit mit ihnen als Wachsdecke abgehoben werden kann.

Diese Wachsmischung wird nun so oft mit neuen Portionen kochenden Wassers in der Porzellanschaale geschmolzen und ausgewaschen, bis empfindliche Lackmustinctur keine Veränderung mehr erleidet, und dann im Exsiccator über Schwefelsäure getrocknet, bis kein Gewichtsverlust mehr eintritt.

Das Mehrgewicht des Wachses sind die in 5 Gramm Butter enthaltenen Fettsäuren, welche in reiner Butter ziemlich genau 4,30—4,35 Gramm betragen und demnach 86—87 Procent entsprechen werden.

2. Bestimmung der flüchtigen Fettsäuren, nach E. Reichert oder Meissl.

Diese Methode stützt sich darauf, dass reine Kuhbutter viel mehr flüchtige Fettsäuren enthält, als andere Fette und dass man dieselben durch Destillation abscheiden und bestimmen kann.

2,5 g wasserfreies, durch Baumwolle filtrirtes und gereinigtes Fett werden im flüssigen Zustande in einer Porzellanschaale abgewogen, sodann I g festes Kalihydrat und 20 CC. 80 procentiger Weingeist hinzugefügt. Diese Mischung wird im Wasserbade unter fleissigem Umrühren so lange behandelt, bis die erhaltene Seife eine krümelige, fast trockene Masse bildet. Hierauf werden 50 CC. Wasser zugegeben und die Seife, nachdem sie sich im Wasser gelöst hat, mit 20 CC. verdünnter Schwefelsäure (1:10) zerlegt. Man unterwirft nun diese Mischung in einem Kölbchen der Destillation, mit der Vorsicht, dass man, um das Stossen der Flüssigkeit zu vermeiden, einen schwachen Luftstrom durch letztere leitet (einfacher ist eine Platinspirale). Auch

224 Butter.

empfiehlt es'sich, eine Kugelröhre mit weiter Oeffnung, wie solche bei der Bestimmung des Siedepunktes angewandt wird, mit dem Kölbchen zu verbinden, um ein Ueberspritzen von Schwefelsäure zu verhüten. Das Destillat, welches namentlich bei butterarmen Fetten und bei rascher Destillation stets etwas feste Fettsäuren absetzt, wird unmittelbar durch ein angefeuchtetes Papierfilter in ein 50 CC. Fläschchen filtrirt. Nachdem etwa 10—20 CC. davon übergegangen, giesst man das Destillat wieder in das Kölbchen zurück und setzt hierauf die Destillation fort, bis das Fläschchen genau 50 CC. Destillat enthält. Das Destillat, welches bei mässigem Gange der Destillation eine wasserhelle Flüssigkeit bildet, wird sofort nach Zusatz von 4 Tropfen Lackmustinctur mit ½10 Normal-Natronlauge titrirt. Die Titration ist beendet, wenn die blaue Farbe des Lackmus auch nach längerer Zeit bestehen bleibt.

Aus vielen Versuchen Reichert's hat sich ergeben, dass zur Titrirung der flüchtigen Fettsäuren in reiner Kuhbutter 12,5—14 CC. Natron-lauge nöthig sind.

Dagegen braucht es für käufliches Butterfett 10,50 CC.

Oleo Margarinbutter	0,95	>
Schweinefett	0,30	>
Nierenfett	0,25	>
Rüböl	0,25	>
Palmöl	3,70	•

Hieraus geht hervor, dass Mischungen dieser Fette mit reiner Butter auch weniger CC. Natronlauge brauchen, als letztere allein. Nach Reichert kann man daher jede Butter als ächt bezeichnen, die über 13 CC. Natronlauge braucht, dagegen die Aechtheit beanstanden, wenn weniger als 12,5 CC. nöthig sind. Zur annähernden Berechnung der Procente reiner Butter in Fettmischungen zieht man von der Anzahl gebrauchten CC. Natronlauge 0,3 (als Grenzzahldifferenz) ab und multiplizirt den Rest mit 7,3.

Angenommen, es wären 11,5 CC. Natronlauge verbraucht worden, so ergeben sich 11,5—0,3 = 11,2 \times 7,3 = 81,76 0 /0 reine Butter.

Obgleich man nach dieser Methode auch nur Verfälschungen der Butter nachweisen kann, die 10% übersteigen, und es überhaupt noch nicht ausgemacht ist, dass obige Grenzzahlen für jede Butter gelten müssen, so hat sie doch vor der *Hehner* schen Methode den grossen Vorzug, nur eine Zeit von 2 Stunden zu beanspruchen und doch gleich gute Resultate zu geben.

Die Reichert'sche Methode ist auch von Meissl (Dingler's Journal 1879, 1, 8) mit geringen Modificationen adoptirt worden.

5 Gramm Butter werden mit 2 Gramm Aetzkali und 50 CC. Weingeist von 70% (damit bei der Aetherbildung kein Verlust entsteht) verseift, die Seife in 100 CC. Wasser gelöst, 40 CC. verdünnter Schwefelsäure (1:11) zugesetzt und wie bei *Reichert* destillirt, welche Operation ca. I Stunde Zeit erfordert.

Reine Butter soll 27—31,5, im Mittel 28,76 CC. 1/10 Normal-Alkali gebrauchen, solche von 27—26 CC. wäre verdächtig und solche unter 26 CC. als verfälscht zu betrachten. — Zur Berechnung des Procentgehaltes an reiner Butter werden 3 CC. 1/10 Normalalkali von der verbrauchten Gesammtmenge abgezogen und der Rest mit 3,875 multiplizirt.

Nach neuesten Untersuchungen von Dr. J. Munier (Zeitschrift für analytische Chemie, Nr. 21, Seite 394) soll übrigens der Gehalt an flüchtigen Säuren in der Butter je nach den Monaten schwanken. Dieselben sollen in der Zeit vom October bis Januar am niedrigsten sein, vom Februar bis August soll sich eine merkliche Zunahme derselben zeigen, von da an aber wieder stetig Abnahme. — Es ist daher nöthig für die verschiedenen Jahreszeiten auch verschiedene untere Grenzwerthe für den Gehalt an flüchtigen Säuren anzunehmen. Nach Munier für August bis October 11, vom October bis März 10, vom März bis Mai 12,1, vom Mai bis August 12,4 CC. 1/10 Normalkali. Die Angaben Reichert's von 12,5—14 CC. erscheinen daher zeitweise zu hoch.

3. Bestimmung sämmtlicher Fettsäuren,

nach Köttstorfer, modificirt von Becker.

Das Princip der Methode liegt darin, dass die Fettsäuren der Butter ein geringeres Molekulargewicht haben, als diejenigen anderer Fette, und dass bei der Verseifung der erstern mehr Alkali nöthig ist, als bei fremden Fetten.

1—2 Gramm geschmolzener und filtrirter Butter werden in einem Becherglas mit 10 CC. normaler Kalilauge und 50 CC. Alkohol absolut. erwärmt und 5 Minuten lang im Sieden erhalten, während man das Becherglas mit einem Uhrglas bedeckt hält. Dann spült man das Uhrglas mit etwas Weingeist in das Becherglas ab, versetzt die Flüssigkeit mit 1 CC. weingeistiger *Phenol-Phtalein*-Lösung als *Indicator*, titrirt den Ueberschuss des *Kali's* mit ½ *Normalsalzsäure* zurück und

Digitized by Google

berechnet hieraus die Menge Alkali, welche zur Verseifung der Fettsäuren nöthig waren.

Nach Köttstorfer (Dingler's Journal 1879) bedarf man zur Verseifung sämmtlicher Fettsäuren

in	1	Gramm	reiner Butter	221 233	Milligramm	Kalihydrat,
für	I	•	Rindstalg	196,5	>	>
>	, I	>	Schweinefett	195,0	*	>
*	I	>	Olivenöl	191,8	>	*
*	I	*	Rüböl	178,7	>	>
*	I	»	käufl. Butterfette	192,5—200	0,7 >	>
*	I	>	völlig ranzige Butter	228,0-23	o ,	•

Hiernach soll eine Butter, die zur Verseifung von I Gramm 221,5 Milligramm Kali oder mehr gebraucht (im Mittel 227) als unverfälscht, eine solche, die weniger braucht, als verfälscht betrachtet werden.

Die Richtigkeit dieser Zahlen zugegeben, geht aber schon aus einer einfachen Rechnung hervor, dass hier Verfälschungen mit fremdem Fett bis zu $20\,$ % und mehr unbemerkt bleiben müssen.

so erhalten wir 223,0 Milligramm 'Kalihydrat, also so viel wie für reine Butter!

Diese Methode hat daher gegenüber der Bestimmung der flüchtigen Fettsäuren nach Reichert keine besondern Vortheile, auch ist es ausserordentlich schwer, die Endreaction mit der Phenol-Phtalein-Lösung richtig zu erkennen. Immerhin kann sie uns in vielen Fällen als Controlanalyse mit den andern von Nutzen sein, so gut wie die Bestimmung der festen Fettsäuren nach Hehner durch diejenige der flüchtigen Fettsäuren nach Reichert zu gegenseitiger Ergänzung dienen.

Mag man übrigens nach einer der 3 Methoden arbeiten, nach welcher man wolle, so darf man nicht übersehen, dass die gefundenen Zahlen sich auf reines Butterfett und nicht auf die Butter selbst beziehen. Man muss deshalb eine Umrechnung vornehmen, wie solche bei der *Hehner* schen Methode, Seite 223, angegeben ist.

Zur grössern Vorsicht ist es sehr zu empfehlen, bei solchen Butteruntersuchungen auch eine vergleichende Untersuchung mit notorisch reiner Butter zu machen und allfällige Differenzen im Bericht anzugeben.

Das Schweineschmalz.

Dieses ist jetzt ein bedeutender Handelsartikel und namentlich kommen grosse Mengen desselben aus Amerika, Ungarn und Italien. Das erstere ist immer etwas körniger und mehr gelblich-weiss, als das unsrige, das weisseste kommt aus Italien, ist aber besonders im Sommer so weich, dass es fast zerfliesst.

Ranziger Geruch und Geschmack und schlechte, unreine Farbe machen das Fett verwerflich.

Das specifische Gewicht desselben bei 15° C. beträgt 0,935, bei 100° 0,861. Der Schmelzpunkt liegt zwischen 40—41°, der Erstarrungspunkt bei 30°.

Die hauptsächlichste Verfälschung desselben besteht in Wasser, das bis zu 40 Procent darin gefunden worden ist. Um so grosse Mengen Wasser mit dem Fett zu verbinden, ohne dass es sichtbar wird, setzt man ihm, namentlich in Amerika, etwas Aetzkalk oder Aetznatron zu.

Um diesen Betrug zu entdecken, schmilzt man 50 Gramm Fett in einem geschlossenen Gefäss auf dem Wasserbad, lässt es einige Zeit bei dieser Temperatur stehen und dann erkalten. In das erstarrte Fett macht man ein Loch, lässt das unter der Fettdecke angesammelte Wasser in ein gewogenes Schälchen ablaufen und wägt das Wasser. Reines Fett enthält gar kein Wasser.

Reagirte das Wasser alkalisch, so beweist dies Aetzkalk oder Aetznatron. Zusatz von oxalsaurem Ammon wird den Kalk als weissen Niederschlag abscheiden, Zusatz von antimonsaurem Kali gibt nach einiger Zeit einen krystallinischen Niederschlag, wenn Aetznatron zugegen war.

Ein grosser Theil des amerikanischen, sogenannten raffinirten Schmalzes, soll übrigens eine Mischung von Schweinefett, Oleomargarin, Stearin und Rindstalg sein und grosse Massen davon sollen nach Europa exportirt werden. — Das specifische Gewicht, das Mikroskop und die Bestimmung der *Fettsäuren*, welche nach der Methode *Meissl* in 5 Gramm reinem Fett 0,85—1 CC. ¹/₁₀ *Normal-Natronlauge* erfordern, werden über solche Mischungen Aufschluss geben können.

Etwas Schweinefett mit heissem Weingeist geschüttelt und nach dem Erkalten mit gleichen Theilen Wasser verdünnt, darf *Lackmuspapier* nicht röthen (ranziges Fett).

2 Theile Schweinefett mit 2 Theilen Kalilauge und 1 Theil Weingeist gekocht, bis sich die Mischung klärt, dann im Wasserbad eingedampst, muss eine weiche Seise bilden, die sich in 50 Theilen warmen Wasser, unter Zusatz von 10 Theilen Weingeist, auslöst, wenn keine fremden Fettsubstanzen dabei sind. (Pharmacop. german., 2. Ausl.)

Zur Bestimmung einer allenfallsigen Rancidität des Schweinefettes (oder der Butter) löst man 10 Gramm Fett in 30—40 Gramm säurefreien Aether in einem Kölbchen, setzt 1 CC. Phenolphtaleinlösung hinzu und titrirt mit alkoholischer 1/10 Normalkalilösung bis zum Eintritt der rothen Farbe.

Die freie organische Säure wird mit *Säuregraden* in 100 Gramm Fett bezeichnet, so dass 1 Säuregrad = 1 CC. 1/10 Normalalkali ist. Die Rancidität von Fett oder Butter soll höchstens 8 Grad erreichen.

Weitere Verfälschungen des Schweinefettes sind Kreide, Thon, Gyps, Stärke, Mehl u. s. w. Sie kommen aber selten vor und sind bei der Auflösung des Fettes in Aether leicht zu finden. Die nähere Erkennung geschieht wie bei der Butter.

Das Kochsalz.

(Chlornatrium.)

Ein Lebensmittel, das in mehrern Cantonen der Schweiz für 5 Fr. per Centner vom Staat geliefert wird, kann bei uns nicht wohl verfälscht werden, sondern höchstens mehr oder weniger Verunreinigungen enthalten, die durch die Fabrikation hineingekommen sind.

Das Kochsalz wird aus den Soolquellen auf den Salinen durch Verdampfen des Wassers, unter Umrühren, gewonnen, und heisst Soolsalz oder Siedesalz. Es kommt in Gestalt kleiner, weisser, glänzender Würfel, die treppenartig aneinander hängen, in den Handel und enthält immer noch 11/2-20/0 Wasser eingeschlossen, welches unter Verknisterung des Salzes entweicht, wenn man dieses auf ein heisses Blech streut.

Steinsalz findet sich in grossen, mächtigen Lagern in der Erde, wie z. B. in Bex, Stassfurt, Wieliczka u. s. w., wo es bergmännisch gewonnen wird. Wenn dasselbe klar und nicht von einem Eisengehalt röthlich gefärbt ist, so ist es das reinste Salz und enthält auch kein Wasser eingeschlossen, weshalb es nicht wie das obige verknistert. Häufig ist es aber mit Eisen, Thon, Gyps, Dolomit gemischt und muss dann erst in Wasser gelöst und in Siedesalz umgewandelt werden.

Es wird vielfach behauptet, dass gewöhnliches Kochsalz salziger schmeckt und beim Einsalzen von Fleisch besser wirkt, als das aus Steinsalz bereitete, feinkörnige Tafelsalz. Diess ist jedoch nicht richtig. Steinsalz ist specifisch schwerer und härter als Kochsalz, es löst sich demnach auf der Zunge auch weniger leicht auf und der salzige Geschmack wird daher auch weniger fühlbar. Aus demselben Grund wird es auch beim Einsalzen weniger rasch wirksam, aber einmal gelöst, ist die Wirkung beider Sorten ganz gleich, vorausgesetzt, dass beide gleichviel *Chlornatrium* enthalten.

An den Meeresufern erhält man das Seesalz durch Verdampfen des Meerwassers, welches bis zu 2 Procent davon enthält. Wegen anderweiter Beimischungen ist es meistens grau gefärbt.

Viehsalz ist Kochsalz, welches bei uns des billigen Preises wegen unvermischt verkauft wird, in andern Ländern aber durch Zusätze von rothem Bolus, Wermuth oder andern bittern Pflanzenstoffen denaturirt wird, um es des Monopoles wegen als Speisesalz untauglich zu machen.

Gutes Kochsalz muss weiss, trocken und an der Luft unveränderlich sein, auf Fliesspapier gelegt, darf es dasselbe nicht nass machen. Gelbliches Salz ist eisenhaltig.

In 3 Theilen kaltem oder warmem Wasser muss es vollständig und klar löslich sein, eine Trübung oder ein Rückstand verräth Gyps, Sand oder Schmutz. Die Lösung muss neutral sein.

Es muss 95 % oder mehr reines *Chlornatrium* enthalten, die meisten Küchensalze haben jedoch nur 92—93 %. Feinkörniges Tafelsalz enthält 97—98 % *Chlornatrium*.

Die gewöhnlichsten Verunreinigungen des Salzes stammen aus der Soole selbst ab und sind *Chlorcalcium* und *Chlormagnesium*, ferner *Gyps* und *Glaubersalz*.

Ein Gehalt von *Chlorcalcium* und *Chlormagnesium* ist die Ursache, dass Kochsalz leicht feucht wird. Gutes Salz darf davon nicht mehr als 1¹/₂ Procent und mit dem Gyps zusammen höchstens 3 Procent enthalten. Eine grössere Menge Glaubersalz macht das Salz bitter, gewöhnlich enthält es aber nur ¹/₂—1 Procent davon.

Die Feuchtigkeit soll 6 Procent nicht übersteigen.

Da eine Kochsalzlösung Metalle stark angreift, so kann das Speisesalz auch Eisen, Kupfer, Zink und Blei enthalten, wenn es mit solchen Gefässen längere Zeit in Berührung war.

Aus diesem Grund darf Kochsalz auch nur in Gefässen von Holz, Steinzeug, Glas oder Porzellan aufbewahrt werden.

1. Prüfung des Kochsalzes auf den Feuchtigkeitsgehalt.

5 Gramm zerriebenes Kochsalz werden in einem bedeckten, tarirten Platin- oder Porcellantiegel bei 100° C. so lange erhitzt, bis kein Gewichtsverlust mehr eintritt. Derselbe darf in obiger Quantität nur 0,3 Gramm = 6 Procent betragen. Ein grösserer Feuchtigkeitsgehalt würde für absichtliches Vermischen mit Wasser sprechen.

2. Prüfung auf Chlorcalcium und Chlormagnesium.

Ist das Salz trocken, so ist die Prüfung unnöthig, andernfalls schüttelt man 50 Gramm davon mit 50 Gramm wasserfreiem Weingeist (Alkohol absolut.), der obige Salze, aber kein Kochsalz auflöst.

Die abfiltrirte Lösung wird in einer tarirten Porzellanschaale an der Luft oder in gelinder Wärme verdampft und der getrocknete Rückstand gewogen. Er darf nur 11/2 Procent betragen.

3. Prüfung auf Gyps und Glaubersalz.

Versetzt man etwas Kochsalzlösung mit einigen Tropfen Chlorbaryumlösung, so darf nur eine geringe Trübung entstehen, ein starker Niederschlag würde grössere Mengen von Gyps oder Glaubersalz anzeigen. Man löst in letzterem Falle 50 Gramm Kochsalz in der fünffachen Menge warmen Wassers auf, fügt einige Tropfen Salzsäure zu, filtrirt, wenn nöthig, und versetzt die Lösung so lange mit heisser Chlorbaryumlösung, als noch ein Niederschlag, resp. eine Trübung entsteht.

Der Niederschlag wird abfiltrirt, gut ausgewaschen, getrocknet, gewogen und schwach geglüht. 5 Theile davon entsprechen sehr nahe 7 Theilen krystallisirtem Glaubersalz oder 3,7 Theilen krystallisirtem Gyps. Ob es Gyps oder Glaubersalz war, erkennt man daran, dass oxalsaures Ammoniak in Kochsalzlösung bei Gyps einen starken Niederschlag gibt, aber keinen, wenn nur Glaubersalz vorhanden war.

4. Prüfung auf metallische Verunreinigungen.

Eine Lösung von Kochsalz in Wasser darf weder mit Schwefelwasserstoffwasser, noch mit Schwefelammonium eine Färbung oder einen Niederschlag geben. Sollte ein solcher entstehen, so prüft man einzelne Theile der Lösung mit:

gelbem Blutlaugensalz: blaue Färbung: Eisen,

rothbrauner Niederschlag: Kupfer,

weisser Niederschlag: Zink oder Blei,

verdünnte Schwefelsäure: weisser Niederschlag: Blei.

Der Kaffee und seine Surrogate.

Bei der polizeilich chemischen Untersuchung des Kaffees kann es sich nicht um die Qualität der einzelnen Sorten handeln, sondern nur um eine künstliche Färbung der Bohnen und allenfallsige Verunreinigungen oder Verfälschungen derselben.

Gute Kaffeebohnen müssen hart und schwer sein, auch im Wasser leicht untersinken. Solche, die auf dem Wasser schwimmen, und schwarze Bohnen sind zu verwerfen.

Missfarbig gewordener roher Kaffee wird häufig mit etwas Kohlenpulver geschüttelt oder mit Berlinerblau (seltener mit Indigo) und Curcuma grün gefärbt, was wenigstens nicht als gesundheitsschädlich zu betrachten ist, statt dessen soll aber auch schon Berlinerblau mit Chromblei dazu verwendet worden sein, wodurch der Kaffee bleihaltig wird.

Schüttelt man so gefärbten Kaffee mit Wasser oder Chloroform, so löst sich der Farbstoff von den Bohnen ab und geht in das Wasser oder Chloroform über, wo er schon unterm Mikroskop erkannt oder dann weiter untersucht werden kann.

Besteht derselbe aus Berlinerblau und Curcuma, so wird der blaue Farbstoff auf Zusatz von etwas Aetznatronlauge verschwinden und Curcuma als rothbraunes Pulver zurückbleiben. Durch Salzsäure würde die blaue Farbe wieder hervorgerufen werden.

Ist er aus *Indigo* und *Curcuma* zusammengesetzt, so verschwindet die blaue Farbe auf Zusatz von etwas *Salpetersäure* und Erwärmen, Curcuma aber wird als *gelbes* Pulver abgeschieden.

Chromblei würde als schweres gelbes Pulver im Wasser zu Boden sinken und kann dann entweder auf der Kohle vor dem Löthrohr zu einer Bleikugel geschmolzen werden, oder man löst es in etwas verdünnter Salpetersäure auf und fügt einige Tropfen verdünnte Schwefelsäure zu. Eine weisse Trübung und Niederschlag beweist *Blei*.

Es gibt übrigens grüne und gelbe Kaffeebohnen, welche gewöhnliches Brunnenwasser beim Digeriren gans grün färben und desshalb den Verdacht künstlicher Färbung erregen, während sie mit destillirtem Wasser behandelt einen braunen Absud geben. Diese Erscheinung beruht darauf, dass sich durch das kalkhaltige Brunnenwasser Viridinsäure bildet.

Andere künstliche Farbstoffe, wie Eisenvitriol, Grünspan, Rollen des Kaffees in Fässern mit Bleikugeln und dergl., kommen auch hie und da vor.

In Mannheim ist 1875 eine ganze Familie an sogenanntem «Fabrik-Kaffee» erkrankt, welcher mit Kupfervitriol bläulich-grün gefärbt war. Da dieses Kupfersalz in Wasser löslich ist, so wird es auf Zusatz von gelbem Blutlaugensalz einen rothbraunen Niederschlag bewirken.

Vor diesem sogenannten «Fabrikkaffee» ist überhaupt zu warnen, da er nur aus den schlechtesten und verdorbenen Bohnen hergestellt und gewöhnlich künstlich gefärbt wird.

Digerirt man verdächtige Bohnen mit Wasser, dem etwas Salpetersäure zugesetzt ist, so lösen sich die Metalle darin auf und können dann mit Schwefelwasserstoff oder Schwefelammonium erkannt werden.

Nicht selten kommt auch Kaffee in den Handel, der auf der Reise vom Seewasser beschädigt (marinirt, havarirt) worden ist. Solcher Kaffee ist daran zu erkennen, dass die Bohnen meist zusammenkleben und einen unangenehmen Geruch entwickeln.

Schüttelt man solche Bohnen mit etwas kaltem Wasser, so nimmt es einen salzigen Geschmack an und auf Zusatz von einigen Tropfen salpetersaurem Silber entsteht ein weisser, käsiger Niederschlag, der sich nicht in Salpetersäure, wohl aber in Ammoniak löst (Kochsalz).

Auch künstlich nachgemachte Bohnen aus Thon oder Brot sollen vorkommen, namentlich berichtete der hiesige Chemiker, Dr. Armand Müller, über eine Untersuchung von grünem Rio-Kaffee, der mit Bohnen vermischt war, die nur aus Brotteig bestanden, aber den ächten in Form und Farbe täuschend ähnlich waren.

Legt man solche künstliche Kaffeebohnen auf einen Teller in warmes Wasser, so fallen sie entweder auseinander (Thon), oder quellen auf (Brot). Aechte Bohnen bleiben hart und zähe und nehmen kein Wasser auf.

Weit häufiger als die rohe Kaffeebohne wird der gebrannte und gemahlene Kaffee verfälscht, und wohl darf man behaupten, dass drei Viertel von allen Kaffeepulvern keinen reinen Kaffee enthalten.

Hier aber, sowie bei den Surrogaten, lässt uns die chemische Analyse meistens im Stich, während die mikroskopische Prüfung zu sicheren Resultaten führt, wenn man Uebung darin hat.

Die am häufigsten vorkommenden Verfälschungen oder Vermischungen bestehen im Zusatz von gebrannten Cichorienwurzeln, dann aber auch in geröstetem Mehl von Getreide, Hülsenfrüchten, Kartoffeln, Runkelrüben, Eicheln und Lupinen, sowie namentlich in schon gebraucht gewesenem und wieder getrocknetem, gemahlenem Kaffee.

Neuerer Zeit kommen auch die gemahlenen Samen von Cassia occidentalis als Negro- oder Magdad-Kaffee in den Handel und werden entweder für sich, oder auch mit ächtem Kaffee vermischt, gebraucht. Sie enthalten kein Coffein, aber ein nicht krystallisirendes Alcaloid.

Ein gutes Erkennungszeichen für den reinen gemahlenen Kaffee besteht darin, dass eine Prise davon, in ein Glas Wasser geworfen, längere Zeit auf demselben schwimmt, nur allmälig Wasser anzieht und zu Boden sinkt, wobei das Wasser nur weingelb gefärbt wird (vorausgesetzt, dass die Bohnen beim Brennen nicht mit Zuckerpulver bestreut worden waren, um sie glänzender zu machen, was allerdings meistens geschieht). Alle andern Stoffe, namentlich auch Cichorien fallen rascher nieder und färben das Wasser braun.

Ferner lässt sich der gemahlene und etwas beseuchtete reine Kaffee in der Hand nicht zusammenballen, während bei andern Zusätzen dies leicht möglich ist.

Uebergiesst man gemahlenen Kaffee mit warmem Wasser von 40 bis 50 Grad C. und filtrirt dies nach einiger Zeit ab, so darf *Fodtinctur* keine blaue Färbung in demselben hervorrufen, da sonst die eine oder andere obengenannter *Mehlsorten* oder *Eichelkaffee* darin wäre.

Eisenchlorid darf in dem stark verdünnten Filtrat nur eine grünlichbraune (Kaffeegerbsäure), aber keine schwarze Färbung erzeugen, da solche auf Eichelkaffee wegen des Gerbstoffgehaltes deuten würde, eine Reduction des Absudes durch Fehling'sche Lösung würde auf die zuckerhaltige Cichorie oder Löwenzahn schliessen lassen. Zusätze von gerösteten Lupinen findet man nur unterm Mikroskop, denn durch Ausschütteln mit Chloroform oder Benzol geht nur das Coffein, nicht aber das Lupinin über.

Als Kaffeesurrogate dienen hauptsächlich Cichorienwurzeln, Feigenkaffee, Lupinen und gebrannter Zucker, vermischt mit mehr oder weniger Kaffeeextract.

Die Cichorienwurzel, Weglugen (Cichorium intybus), welche geröstet und gemahlen als feuchtes Pulver in Paqueten in den Handel kommt, besitzt auch nicht einen Stoff, der sie als Surrogat empfehlen könnte; im Gegentheil enthält sie einen bittern Milchsaft, der leicht in das Blut übergeht und Andrang desselben nach dem Kopf und Zittern erregt, bei stärkerem Gebrauch auch Schwindel und Erkrankung der Augen verursachen soll.

Aber ganz abgesehen davon, wird der Cichorienkaffee auch auf alle mögliche Weise verfälscht, so dass er unter Umständen zu einem wirklich ganz unappetitlichen Getränk wird.

Ausser den unschuldigen Zusätzen, wie Runkelrüben, Mohrrüben, Getreide- und Hülsenfruchtmehlen, Eicheln u. s. w., wird er mit Fett, braunem Syrup, oder selbst Blut vermischt, um ihn feucht zu erhalten.

Ferner hat man auch schon Lehm, gepulverte Ziegelsteine, rothen Ocker, Knochenkohle und — vor einiger Zeit in Genf — auch Torf darin gefunden.

Besser als die unreinen Cichorien ist der «Feigenkaffee»; auch sind fremde Zusätze darin unterm Mikroskop mit Leichtigkeit zu entdecken.

Derselbe soll nur aus gerösteten Feigen bestehen, doch kommt auch solcher im Handel vor, der mit Kaffeepulver gemischt ist, oder Johannisbrot und gedörrtes Obst enthält. Häufig sind jedoch die Feigen so stark geröstet, dass sie theilweise verbrannt sind und dann dem Kaffee einen widerlich bittern Gesckmack ertheilen.

Guter Feigenkaffee soll nur eine braune Masse mit vielen weissen Kernen darstellen, zu dunkler ist zu verwerfen. Er muss $70-75^{0}/0$ in Wasser lösliche Stoffe, darin $35^{0}/0$ Zucker enthalten, sowie $2^{1}/2-3^{0}/0$ Fett und $3^{1}/2^{0}/0$ mineralische Stoffe.

Eine im Handel vorkommende «holländische Kaffee-Essenz in Pulverform» besteht nach meiner Untersuchung nur aus pulverisirtem gebranntem Zucker.

Will man dem Kaffee blos eine dunklere Farbe ertheilen, so kann man allerdings nichts Unschuldigeres und Zweckmässigeres finden, als diese Essenz. Auch das approbirte «Kaffeesurrogat» einer Kölner Fabrik ist nur ein Gemenge von zähflüssigem und gebranntem, theilweise verkohltem Zucker.

Sacca- oder Sultan-Kaffee sind die Schalen der Kaffeebohne, welche auch als Surrogat gebraucht werden, aber einen unangenehmen, kratzenden Geschmack haben. Sintenis Mocca-Sacca-Kaffee soll aus gerösteter Gerste und Maté (Blätter von Ilex paraguayensis) bestehen.

Kraft-Kaffee von Bering besteht aus entbitterten und gerösteten Lupinen, es soll ein angenehmes und zweckmässiges Surrogat sein; auch der rheinische Frucht-Kaffee von G. Buchenau in Barmen besteht aus Lupinen.

Saladin-Kaffee stellt C. P. Schwing in Barmen aus gewalzten türkischen Weizen her.

Im Allgemeinen hat der Kaffee 25-30% in Wasser lösliche Stoffe, darin 0,2-1½% fertigen Zucker;

die Cichorie . . . 60—70 » » » darin ca. 25 % Zucker;

der Feigenkaffee . 70—75 » » » » darin 30 bis 40 % Zucker;

das geröstete Getreide 30—35 » » » » darin Spuren von Zucker.

Die Asche von reinem	Kaffee	beträgt	5	0/0
•	Cichorie	>	5-7	>
•	Feigenkaffee	•	3-3,	5 »
•	Getreide	•	2-3	•
>	Cassia occidental .	•	10—	•
`	schon gebrauchtem Kaff	ee »	1,5—2	•
•	Lupinen	•	6-7	•

Besonders zu beachten ist, dass sich in der Asche von reinem Kaffee nur Spuren von *Natron* und höchstens ¹/₂ Procent Kieselerde findet, während in allen andern Surrogaten mehr *Natron* und namentlich mehr Kieselsäure vorhanden ist.

Die Prüfung auf Surrogate geschieht am besten mit dem Mikroskop, sowie durch Bestimmung des Extract- und Aschengehaltes.

Um schon gebrauchten Kaffee im andern zu erkennen, soll man denselben vollständig deplaciren, filtriren, das Filtrat zur Extractconsistenz eindampfen und den Extract bis zur Gewichtsconstanz austrocknen. Nach Payen soll reiner Kaffee 37 %, reiner Cichorienkaffee 48—52% trockenes Extract hinterlassen. Dieser Angabe kann ich nicht beistimmen, denn guter, reiner Javakaffee mit kochendem Wasser

vollständig deplacirt, ergab mir nur 21 % ganz trocknen Extract, reiner Cichorienkaffee dagegen, vorher getrocknet, 45,5 % trocknen Extract.

Uebrigens müssen die verschiedenen Kaffeesorten je nach der Art der Röstung verschiedene Mengen Extract geben.

Mehr im Einklang mit meiner Ansicht ist Hager (pharmaz. Centralhalle, 1880, S. 115), welcher 10 Gramm gebrannten Kaffee mit 1 Gramm Oxalsäure und 80 CC. Wasser in einem Kolben 3 Stunden lang im kochenden Wasserbad digerirt, filtrirt, den Filterinhalt vollständig auswäscht und das Filtrat zur Trockne bringt. (Die Oxalsäure hat den Zweck, das etwa vorhandene Stärkemehl in Dextrin zu verwandeln, um die Filtration zu erleichtern.)

Reiner Kaffee ergab ihm (excls. Oxalsäure) 15—20%, gerösteter Roggen 70%, Cichorien 40—60%, Runkelrüben 40—50% trockenen Extract.

Die Darstellung des trockenen Extractes ist übrigens eine schwierige und unsichere Arbeit, denn es braucht grosser Mengen Wasser, um den Kaffee vollständig zu deplaciren, und beim Eindampfen treten Zersetzungen und Verluste ein, welche sich besonders im Aschengehalt und Coffeingehalt bemerklich machen.

Es ist daher viel einfacher und zweckmässiger, das ausgezogene und deplacirte Kaffeepulver auf einem gewogenen Filter zu sammeln, zu trocknen und zu wägen. Die Differenz mit dem ursprünglichen Gewicht ergibt die Extractmenge.

Wegen der Schwierigkeit und Unsicherheit der directen Darstellung des Extractes schlägt *Dr. Skalweit* in *Hannover* vor (Repert. der analyt. Chemie, Nr. 15/82), dieselbe indirect durch Bestimmung des specifischen Gewichtes des filtrirten Kaffeeauszuges, analog dem Bier und Wein, zu berechnen.

Zu dem Zwecke werden 50 Gramm feingemahlenes Kaffeepulver mit 250 CC. Wasser 3 Stunden lang, unter Ersatz des verdampsten Wassers, gekocht, nach dem Erkalten auf das ursprüngliche Gewicht gebracht, filtrirt und das specifische Gewicht des Filtrats bestimmt.

Die von Skalweit dafür entworfene Tabelle folgt hier, doch bedarf es jedenfalls noch vieler Controlversuche, um die Richtigkeit derselben in allen Fällen zu prüfen.

Mag man übrigens die Extractbestimmung nach der einen oder andern Methode ausführen, so darf man doch nicht übersehen, dass sowohl die Grenzzahlen für reinen Kaffee, als auch die für bereits gebrauchten oder andere Surrogate ziemlich weit auseinander liegen, und dass es deshalb sehr schwierig und unsicher ist, bei einem geringen Zusatz des einen oder andern ein genaues Urtheil abzugeben.

Tabelle zur Ermittelung des Kaffeeextractes aus dem specifischen Gewicht.

Spec. Gewicht bei 17,5 °C.	Extract aus 100 g						
	g		g		g	•	g
1,001	0,36	1,022	6,13	1,065	15,82	1,165	36,79
1,002	0,71	1,024	6,58	1,070	16,96	1,170	37,65
1,003	1,03	1,026	7,03	1,075	18,10	1,175	38,50
1,004	1,34	1,028	7,48	1,080	19,14	1,180	39,33
1,005	1,65	1,030	7,93	1,085	20,17	1,185	40,16
1,006	1,95	1,032	8,38	1,090	21,20	1,190	40,98
1,007	2,25	1,034	8,83	1,095	22,22	1,195	41,79
1,008	2,55	1,036	9,28	1,100	23,24	1,200	42,60
1,009	2,84	1,038	9,73	1,105	24,26	1,205	43,41
1,010	3,13	1,040	10,18	1,110	26,26	1,210	44,22
1,011	3,40	1,042	10,63	1,115	27,24	1,215	45,03
1,012	3,66	1,044	11,08	1,120	28,22	1,220	45,84
1,013	3,91	1,046	11,53	1,125	29,20	1,225	46,65
1,014	4,16	1,048	11,98	1,130	30,28	1,230	47,45
1,015	4,41	1,050	12,43	1,135	31,25	1,235	48,25
1,016	4,66	1,052	12,88	1,140	32,22		
1,017	4,91	1,054	13,33	1,145	33,17	Gre	nze
1,018	5,17	1,056	13,78	1,150	34,11	der	
1,019	5,41	1,058	14,23	1,155	35,02	Eindampfbarkeit.	
1,020	5,65	1,060	14,68	1,160	35,91		

Auf den grossen Unterschied des Kaffees und der Cichorie in Bezug auf die Menge der in Wasser löslichen Stoffe, sowie des grossen Zuckergehaltes der letztern hat C. Krauch (Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft, 1878, S. 277) eine Methode gegründet, Beimischungen von Cichorien und geröstetem Mehl im Kaffeepulver annähernd quantitativ zu bestimmen, nachdem das eine oder andere bereits mikroskopisch gefunden worden ist.

Methode von Krauch.

Zur Bestimmung der im Wasser löslichen Stoffe werden 30 Gramm Kaffeepulver mit 500 CC. Wasser 6 Stunden lang auf dem Wasserbad digerirt, die Masse auf einem gewogenen Filter abfiltrirt und so lange ausgewaschen, bis das Gesammtfiltrat 1000 CC. beträgt.

Die Differenz des getrockneten und gewogenen Rückstandes auf den Filter ergibt die Menge der in 30 Gramm Kaffeepulver löslichen Stoffe.

Zur Zuckerbestimmung wird ein aliquoter Theil des Gesammtfiltrats auf dem Wasserbad verdampft, der Rückstand mit 90% Spiritus digerirt und abermals eingedampft. Der Rückstand wird mit Wasser aufgenommen, mit Thierkohle entfärbt und mit Fehling'scher Lösung titrirt. Im reinen Kaffee wird der Zuckergehalt höchstens 1½% betragen, in Mischungen mit Cichorie entsprechend mehr.

Als Controlanalyse werden die im Kaffee enthaltenen, durch Schwefelsäure (besser Salzsäure) in Zucker überführbaren Kohlenhydrate in der Weise bestimmt, dass man 3 Gramm Kaffeepulver mit 200 CC. Wasser und 5 CC. Schwefelsäure 6—7 Stunden lang am Rückflusskühler kocht, die Säure durch kohlensaures Bleioxyd neutralisirt, mit Thierkohle entfärbt, filtrirt und das Filtrat auf ein bestimmtes Volumen von 200—250 CC. bringt; ein aliquoter Theil desselben wird mit Fehling'scher Lösung bestimmt.

Durch die Invertirung der Kohlenhydrate steigt der Zuckergehalt des reinen Kaffees bis zu 25 %, in der Cichorie bleibt er der ursprüngliche und im gebrannten Roggenmehl steigt er auf 75 %. Aus dem Extract und Zuckergehalt kann man demnach die Menge des Cichorienoder des Mehlzusatzes berechnen.

Angenommen, ein Kaffee hätte $44\,^{0}/_{0}$ lösliche Stoffe enthalten, also $14\,^{0}/_{0}$ mehr als natürlich, während Cichorie $70\,^{0}/_{0}$ enthält, folglich $40\,^{0}/_{0}$ mehr als der natürliche Kaffee, so sagen wir $40:14=100:x=35\,^{0}/_{0}$ Cichorie. Bei Mehlzusatz wäre der über $25\,^{0}/_{0}$ gehende Zuckergehalt des invertirten Kaffees auf Rechnung des gebrannten Mehles zu setzen.

Ein anderes Unterscheidungszeichen des reinen Kaffeepulvers ist der Fettgehalt desselben, der 15—16% beträgt, während er in Cichorien nur 4% und in andern Surrogaten noch weniger beträgt. Jedoch ist dabei nicht zu übersehen, dass auch die Cichorien häufig mit Fett vermischt werden, um sie feucht zu erhalten.

Durch wiederholtes Ausziehen mit Aether, Benzin u. s. w. lässt sich der Fettgehalt leicht constatiren.

Auch die Bestimmung des Coffeins, dem Alkaloid des Kaffees, bietet nur dann einen Anhaltepunkt zur Begutachtung eines Kaffeepulvers, wenn sich unter dem Mikroskop fremdartige Beimischungen gezeigt haben, denn der Gehalt desselben an Coffein schwankt zwischen 1/2—10/0, so dass sich 500/0 ausgezogener Kaffee der Entdeckung entziehen können.

Bestimmung des Coffeins.

50 Gramm feingemahlener und feingesiebter Kaffee werden mit 5 Gramm Aetzkalk und 5 Gramm gebrannter Magnesia vermischt und soviel Wasser zugesetzt, dass ein steifer Brei entsteht, welchen man einen Tag lang stehen lässt. Hierauf wird derselbe auf dem Wasserbad zur Trockne gebracht, zu feinem Pulver zerrieben und dieses in einem Scheidetrichter mit *Chloroform* vollständig deplacirt; das Chloroform wird abdestillirt und das zurückbleibende Gemenge von *Coffein*, Fett und Harz mit siedendem Wasser aufgenommen. Man filtrirt durch ein nasses Filtrum und dampst das Filtrat vorsichtig im Wasserbad zur Krystallisation ein, wobei man schöne, weisse, seidenglänzende Nadeln von reinem *Coffein* bekommt, die aus 50 Gramm Kaffe 0,25—50% betragen sollen.

Der Thee.

Die verschiedenen Sorten von «schwarzem» und «grünem» Thee sind die Blätter zweier Arten eines und desselben Baumes in China, Thea chinensis und Thea viridis, welcher zu der Gattung der Camellien gehört. Die getrockneten und über freiem Feuer gerösteten Blätter liefern den schwarzen Thee, während der grüne Thee durch Welken der Blätter in Dampf und Trocknen an der Luft erhalten wird. Die zahlreichen Unterabtheilungen beider Sorten (Pecco, Souchon, Congo u. s. w. vom schwarzen Thee, Heysan, Imperial, Perl, Gunpowder u. s. w. vom grünen Thee) hängen nur von der Zeit der Einsammlung der Blätter und der verschiedenen Zubereitung ab.

Die Theeernte geschieht jährlich drei Mal, Mitte April, im Juni und Juli, die Blätter der ersten Ernte sind die zartesten und an der Spitze mit einem weissen Flaum versehen, sie liefern den *Pecco* mit «weissen Blüthen»; die spätern Blätter sind härter, bitter, haben weniger in Wasser lösliche Bestandtheile und geben die mittlern und geringern Theesorten.

Die erregende Wirkung des Thees auf das Nervensystem wird durch eine dem Coffein im Kaffee ganz gleiche stickstoffhaltige Substanz, das Thein, bedingt, welches zu I—20/0 darin enthalten ist; ferner durch einen grossen Gehalt von IO—I50/0 Gerbsäure und durch ein flüchtiges aromatisches Oel, welches jedoch beim Rösten des Thees grösstentheils verloren geht. Schwarzer Thee enthält nur 1/2 Procent, grüner Thee I Procent davon. Daher ist letzterer auch viel aufregender als der schwarze. — Im Uebrigen ist in der chemischen Zusammensetzung beider Sorten nur insofern ein Unterschied, als der grüne Thee ca. 2 Procent mehr Gerbstoff und etwa 3 Procent lösliche Extractstoffe mehr als der schwarze hat.

Digitized by Google

Der theure Preis des Thees ist der Grund, dass derselbe noch viel grössern Verfälschungen ausgesetzt ist als der Kaffee und andere ähnliche Artikel. Diese Verfälschungen beginnen schon in *China* und werden in *Europa*, namentlich in *London*, fortgesetzt.

Abgesehen von den Blättern und Blüthen wohlriechender Pflanzen, welche in China dem Thee beigemischt werden, um ihn noch mehr zu parfümiren (wie die Blüthen von Jasmin. sambac, Olea fragans, Camellia sasanqua und dergl.), werden dort folgende Verfälschungen vorgenommen:

- I. Vermischen besserer Sorten mit geringern, namentlich des theuern *Pecco* mit dem billigern *Congo* oder *Souchon*.
- 2. Vermischen mit gerbstoffhaltigen Blättern von Platanen, Ahorn, Eichen, Pappeln, Weiden, Schlehen u. s. w.
- Vermischen mit künstlich fabricirtem Thee aus dem Abfall und dem Staube verschiedener ächter Theeblätter (lie-tea = Lügenthee).
- 4. Färben des grünen Thees mit Berlinerblau oder Indigo, Curcuma und Gyps, des schwarzen mit Graphit, oder Campecheholz-Abkochung und Kalk. Der feine weisse Anflug auf manchem grünen Thee (glacirter Thee) besteht aus Gyps.

Wir sehen hieraus, dass uns selbst der directe Bezug von Originalkisten Thee aus *China* nicht vor Verfälschungen schützt, viel schlimmer aber noch sind die Betrügereien, die in England mit dem Thee getrieben werden.

Im Jahre 1872 sollen nach der Times nicht weniger wie 7 Millionen Pfund Thee auf Auctionen versteigert worden sein, der nur aus bereis gebrauchten, ausgebrühten Theeblättern bestand.

Ferner wird der Theeabfall aus grossen Cafés und Hôtels von besondern Fabriken aufgekauft, wieder geformt und mit ächtem Thee vermischt.

Auch der über Land durch Russland importirte, sogenannte « Cara-wanenthee», welchen man lange für den besten gehalten hat, wird in Russland selbst mit den Blättern des Weidenröschens (Epilobium angustifolium) so stark verfälscht, dass die Regierung sich veranlasst gesehen hat, gegen diesen ganz offen getriebenen Betrug einzuschreiten.

Nächst England ist jetzt auch Amerika gegen die Einfuhr von verfälschten, schlechten oder gesundheitsschädlichen Thee eingeschritten, da es sich herausgestellt hat, dass von dem Jahresimport von

circa 80 Millionen Pfund Thee 20 Procent verfälscht oder gesundheitsschädlich sind.

Alle diese zahlreichen Verfälschungen des Thees mit andern Blättern lassen sich nur durch genaue Vergleichungen mit ächten Theeblättern constatiren.

Man entrollt die gebrühten Theeblätter vorsichtig, breitet sie auf einem Blatt Papier unter Druck aus und beobachtet die Form und Structur der einzelnen Blätter. Die ächten Theeblätter zeichnen sich dadurch von allen andern aus, dass die vom Haupt- oder Mittelnerv ausgehenden Seitennerven nicht bis zum Blattrand laufen, sondern sich vorher nach oben richten, so dass ein Nerv den andern berührt, wodurch ein zusammenhängendes, aus grossen Maschen bestehendes Netz gebildet wird. — Nur die Schlehenblätter haben grosse Aehnlichkeit und könnten bei oberflächlicher Betrachtung damit verwechselt werden, doch gehen die Seitennerven bis knapp zum Rand und enden dort in Zahnausschnitten.

Unverfälschter Thee enthält im Durchschnitt 33% in Wasser lösliche Bestandtheile, $7^{1/2}$ —12% Gerbstoff, 5—6% Asche, von welcher mindestens 2% in Wasser löslich sein müssen und 1—2% Thein.

Die chemische Untersuchung hat demnach obige Gehaltsverhältnisse zu erörtern und den Nachweis allenfallsiger künstlicher Farbstoffe zu leisten.

1. Bestimmung der löslichen Bestandtheile.

2—3 Gramm lufttrockener Thee wird 3—4 mal mit je 100 CC. Wasser ausgekocht und durch ein gewogenes doppeltes Filter ganz heiss filtrirt. Die auf dem Filter gesammelten Blätter werden einige Tage lang an der Luft getrocknet, worauf die Gewichtsdifferenz die Menge der löslichen Bestandtheile ergibt.

Durchschnittlich wird der Gehalt daran $33\%_0$ betragen, doch gibt es viele Sorten, die zwischen $35-40\%_0$ enthalten und namentlich unter den grünen Thees solche, die $40\%_0$ und mehr Extract geben. In England gilt $30\%_0$ als Minimum.

2. Bestimmung des Gerbstoffgehaltes.

Das sub I erhaltene Filtrat wird nochmals zum Sieden erhitzt (wobei sich ein allenfallsiger Niederschlag von gerbsaurem Thein wieder

löst) und mit 20—30 CC. einer Lösung von essigsaurem Kupferoxyd (1,5:30) vermischt. Es entsteht ein Niederschlag von gerbsaurem Kupferoxyd. Dieser wird auf einem Filter gesammelt, mit heissem Wasser gut ausgewaschen, getrocknet und im tarirten Porcellantiegel geglüht. Der Glührückstand wird in einigen Tropfen Salpetersäure gelöst, nochmals geglüht und als Kupferoxyd gewogen.

I Gramm Kupferoxyd entspricht 1,306 Gerbsäure.

Der mittlere Gehalt an Gerbstoff beträgt im schwarzen Thee rund $10^{0}/_{0}$, im grünen Thee $12^{0}/_{0}$.

Die Bestimmung desselben gibt uns am ersten Auskunst über allenfallsige Beimischung von ausgezogenen Theeblättern, denn je nach deren Menge wird der Gerbestoffgehalt geringer ausfallen.

3. Bestimmung des Aschengehaltes und der in Wasser löslichen Aschenbestandtheile.

4—5 Gramm scharf getrockneter und zu Pulver zerriebener Thee wird in einer Platinschaale vorsichtig eingeäschert, die Asche mit etwas kohlensaurem Ammoniak beseuchtet (um die Salze wieder in kohlensaure umzuwandeln) und nochmals erwärmt. Der gewogene Rückstand ergibt die Aschenmenge, welche mit etwas Wasser ausgelaugt wird.

Das Unlösliche, auf einem Filter gesammelt, eingeäschert und gewogen, ergibt durch die Gewichtsdifferenz die Menge der löslichen Aschenbestandtheile.

Der Aschengehalt des schwarzen und grünen Thees schwankt zwischen 5-6%, von welchem einen die Hälfte in Wasser löslich sein muss.

Ein grösserer Gehalt würde auf mineralische Zusätze deuten.

4. Bestimmung des Theingehaltes.

In Bezug auf die Arbeit, welche diese Bestimmung verlangt, stehen die erhaltenen Resultate nicht im Einklang und genügen auch meistens nicht zur Begutachtung des Thees. Denn einestheils schwankt der Theingehalt zwischen 1—2 Procent und es kann sich daher eine bedeutende Menge ausgelaugter Thee der Entdeckung entziehen, anderntheils sind es auch nicht immer die bessern Theesorten, die das meiste Thein enthalten, sondern meistens die geringern grünen Sorten.

Zur Darstellung des *Theins* sind folgende zwei Methoden empfehlenswerth:

- 1. Nach Dragendorff: 20—25 Gramm vorher gut getrockneter Thee werden mit siedendem Wasser vollständig extrahirt, der Auszug filtrirt, zur Extractconsistenz verdampft, hierauf 2½ Gramm gebrannte Magnesia und 5 Gramm Glaspulver damit vermischt und zur Trockne verdampft. Der erhaltene Rückstand wird fein gerieben und 3—4 mal mit je 70 CC. Aether ausgezogen. Der Aether wird bis auf einen kleinen Rest abdestillirt und letzterer in einem Schälchen der Verdunstung an freier Luft überlassen, wobei das Thein krystallisch zurückbleibt. Dasselbe wird durch wenig Chloroform von den anhängenden Verunreinigungen befreit, das Chloroform in einem tarirten Schälchen der freiwilligen Verdunstung überlassen und das trockne Thein gewogen.
- 25-50 Gramm vorher getrockneter Thee wird mit der nöthigen Menge kochendem Wasser vollständig extrahirt, der Auszug mit gleichviel Kalkhydrat als Thee vermischt und im Wasserbad zur Trockne gebracht, der zerriebene Rückstand wird mit Chloroform erschöpft und dieses abdestillirt.

Es hinterbleibt ein Gemenge von *Thein* und *Chlorophyll*, welches durch etwas siedendes Wasser aufgenommen, mit Thierkohle entfärbt, durch ein nasses Filter in ein gewogenes Schälchen filtrirt und verdunstet wird.

Es krystallisiren schöne, seidenglänzende Nadeln von *Thein*, welches I—2 Procent betragen soll. Thee unter I Procent *Thein*gehalt ist der Verfälschung mit ausgezogenen Blättern sehr verdächtig.

5. Nachweis fremder Farbstoffe.

Vegetabilische Farbstoffe, wie *Indigo*, *Curcuma* u. s. w. werden, wie beim Kaffee angegeben, gefunden.

Campechenholzextract wird im Theesabsud durch gelbes chromsaures Kali erkannt, welches damit eine blauschwarze Färbung erzeugt, in reinem Thee nicht.

Metallische Verunreinigungen, wie *Graphit* oder *Blei*, welches von einer bleihaltigen Umhüllung des Thees herrühren soll (?), findet man am sichersten in der Asche.

In der salzsauren Lösung derselben darf Schwefelwasserstoff gar keine Färbung hervorrusen. Schwarze Färbung: Blei.

Verdünnte Schwefelsäure in einem andern Theil der Lösung: weisser Niederschlag: Blei.

Schwefelammonium gibt mit jedem Thee eine Färbung, da derselbe stets Spuren von Eisen enthält, ist jedoch Graphit dabei, so wird der Niederschlag bedeutend voluminöser und ganz schwarz sein.

Cacao und Chocolade.

Die Samen des Cacaobaumes (Theobroma Cacao), gewöhnlich Cacaobohnen genannt, werden wie der Kaffee geröstet, dann durch Absieben von den anhängenden Schalen befreit und bei einer Wärme von 60—70 Grad C. zu einer feinen, unfühlbaren Masse verrieben, welche, in grosse Tafeln ausgegossen, unter dem Namen Cacaomasse in den Handel kommt.

In diesem Zustand enthält der Cacao ungefähr die Hälste seines Gewichtes, 45—50% Fett, Cacaobutter, dann ein flüchtiges Oel, welches sich erst beim Rösten der Bohnen entwickelt und diesen das besondere Aroma ertheilt, und 1—2 Procent einer ganz gleichen stickstoffhaltigen Substanz wie im Kaffee und Thee, die hier Theobromin genannt wird. Ausserdem besitzt er noch 10—15 Procent Kleber, 10—20 Procent Stärkemehl, Gummi, Dextrin und phosphorsaure Salze, so dass der Cacao zu den kräftigsten Nahrungsmitteln zu zählen ist.

Wird die erwärmte Cacaomasse mit Zucker und kleinen Mengen von Gewürzen, namentlich Zimmt oder Vanille, gemischt-und in Blechtafeln ausgegossen, so erhält man die *Chocolade*, von welcher freilich oft Sorten in den Handel kommen, die wohl den Namen führen, aber keine Chocolade sind.

Gemahlene Cacaoschaalen, geröstetes Mehl und Rindstalg, mit mehr oder weniger ächter Chocolade vermischt, vertreten oft die Chocolade unter dem Namen «Suppenchocolade», «Gesundheitschocolade», «Bruchchocolade» und dergl. mehr.

Die gewöhnlichste Beimischung zur Chocolade ist Getreidemehl oder Hülsenfruchtmehl in mehr oder weniger grosser Menge.

Man kann dies nicht als Verfälschung betrachten und auch vom hygienischen Standpunkt aus nicht beanstanden, da das Publikum ein-

mal billige Chocoladesorten verlangt und ausserdem auch beansprucht, dass das Getränk möglichst dick sein soll; zwei Anforderungen, denen reine Chocolade nicht entsprechen kann.

Nur darf solche mehlhaltige Chocolade nicht als «garantirt rein» verkauft werden, damit der Käufer über die Qualität und den Preis der Waare nicht betrogen wird.

Zur wirklichen Verfälschung aber werden Zusätze, wie Kartoffelstärkemehl, Dextrin, Cacaoschaalenpulver, geröstete Eicheln und dergl., denn diese enthalten nicht einmal die nahrenden Bestandtheile des Getreide- oder Hülsenfruchtmehles.

Aber auch Ziegelmehl, rother Ocker und Schwerspath werden zugemischt, um das Gewicht der Chocolade zu erhöhen, oder die Farbe zu verbessern.

Eine andere Art des Betruges besteht darin, dass man den Cacaobohnen einen Theil oder das ganze Fett entzieht, weil dieses als «Cacaobutter» ein gesuchtes Cosmeticum ist, um es dann durch irgend ein billigeres fettes Oel oder Rindstalg und dergl. in der Chocolade zu ersetzen.

Sesamöl wird übrigens bis zu 40/0 der Chocolade zugesetzt, um derselben ein glatteres, schöneres Aussehen, namentlich auf dem Bruch, zu geben. Dies kann nicht als Verfalschung betrachtet werden, sondern eher als Verschönerungsmittel, da der Zusatz zu gering ist, um pecuniären Vortheil zu erzielen. Bei grösserm Zusatz würde aber die Chocolade schmierig werden und die Umhüllung fettig machen.

Die vielfachen Verfalschungen der Chocolade haben den Verband deutscher Chocolade-Fabrikanten zu der Erklärung veranlasst, dass alle Zusätze, ausser Zucker, also auch solche von Mehlen, Reis, Arrowroot und sonstigen an sich unschädlichen Stoffen, ausdrücklich auf der Etiquette angegeben werden sollen.

Trotzdem kommen noch genug Fälschungen vor, wie aus einem Circular der Chocoladenfabrik von Schlögel & Cie. in Frankfurt a/O. hervorgeht (Industriebl., Nr. 48/82), in welchem es heisst: Der Cacaogehalt einer Chocolade, die mit Mehl versetzt ist, lässt sich zur Zeit mit Sicherheit weder direct noch indirect bestimmen. Es ist eine völlig irrige Annahme, dass man aus dem Cacaobuttergehalt einen Schluss auf den Cacaogehalt ziehen dürfe. Gerade die raffinirtesten Fälscher verwenden ausschliesslich Cacaobutter, um die Chocolade mit Mehl, eventuell Zucker vollzustopfen. Andere Fabrikanten verwenden Cacaobutter in Mischung mit Talg, Schmalz, Sesamöl u. s. w. Je 10/0 Fett-

zusatz zu reiner Chocolade gestattet die dolose Beimischung von 6—8% of Mehl; wenn daher ein Fabrikant nur 4 Pfund Fett zu 1 Ctr. Chocolade hinzusetzt, so kann er à conto diesen allein ca. 30 Pfund Mehl in der Masse unterbringen.

Diese fortgesetzten Verfälschungen der Chocolade, sowie anderseits der Mangel an exacten analytischen Methoden zu deren Erkennung, haben jüngst den Verband deutscher Chocoladefabrikanten und den Verein analytischer Chemiker veranlasst, gemeinsam eine Preisaufgabe «für die besten Monographien über Cacao und Cacaofabrikate, unter Berücksichtigung der analytischen Methoden vom Standpunkt der Nahrungsmittelchemie und der Handelswerthbestimmung» auszusetzen. Erster Preis Mrk. 500, zweiter Preis Mrk. 300; Einsendung der Arbeiten bis 1. Juli 1884 an Herrn Dr. Skalweit in Hannover. (Näheres Repertor. der analytischen Chemie Nr. 11, 1883.)

Reine, gute Chocolade muss eine rothbraune Farbe, angenehmen, nicht mehlartigen oder ranzigen Geruch und Geschmack haben, sich im Munde leicht auflösen und dabei weder schleimige noch sandige Stoffe zurücklassen. Sie besteht aus gleichen Theilen Cacao und Zucker oder selbst mehr von letztern, nebst dem bezüglichen Gewürz und muss mindestens 15 Procent Fett liefern.

Beim Kochen mit Wasser oder Milch darf sie weder zu dünn, noch zu dick werden und keinen kleisterartigen Satz bilden.

Zur Vorprüfung derselben kocht man I Theil Chocolade mit 10 Theilen Wasser, lässt die Lösung erkalten, wobei sich ein röthlicher Absatz von Cacaoroth bildet, und filtrirt durch gewöhnliches Filtrirpapier ab. Das Filtrat muss ziemlich schnell durchlausen, klar und hellroth sein und das auf dem Filter zurückgebliebene Pulver muss nach dem Trocknen nicht zusammengebacken erscheinen.

Mehlhaltige Chocolade läuft sehr langsam durch, die Flüssigkeit ist nur schmutzig-gelb, schmeckt schleimig oder süsslich und auf dem Filter bleibt ein förmlicher Kleister zurück, der nach dem Austrocknen zusammengebacken ist.

In demselben Filtrat wird *Jodlösung* eine reine blaue Farbe hervorrufen, während die schwer löslichen Stärkekörperchen des Cacao auf dem Filter zurückbleiben oder nur eine schwache röthlich violette Färbung geben.

Erdige oder metallische Beimischungen werden sich beim Verdünnen der Chocolade mit Wasser abscheiden oder in der Asche finden, welche höchstens 20/0 betragen darf.

Man findet häufig minime Spuren von Kupfer in Cacaopräparaten, welche man meistens der Abnutzung der Kupferkessel zuschreibt. Oft mag diess richtig sein, aber viele Cacaosorten enthalten namentlich in der Samenschaale Kupfer von 0,010—0,020 Gramm pr. Kilo. In den Chocoladen schwankt der natürliche Kupfergehalt zwischen 0,005 bis 0,125 Gramm pr. Kilo. Die geringern Sorten enthalten mehr als die feinern, da zu letztern keine Schaalen genommen werden.

Die mikroskopische Prüfung gibt schnell Aufschluss über allenfallsige Mehlzusätze oder Cacaoschaalen u. s. w. Die Chocolade muss aber zu diesem Zweck vorher durch mehrmaliges Ausziehen mit Aether von allem Fett und durch Ausziehen mit kaltem Wasser von Zucker und Dextrin befreit sein.

Reiner Cacao zeigt alsdann ein kleinzelliges Gewebe, angefüllt mit vielen runden Stärkemehlkörperchen, welche 20—25 mal kleiner sind als die der Mehlarten, weshalb man eine 3—400 malige Vergrösserung anwenden muss, um sie gut zu erkennen.

Cacaoschaalen haben ein braunes, grosszelliges Gewebe, in welchem keine Stärke, aber eine Menge Spiralgefässe enthalten sind.

Sehr zu empfehlen ist es bei der mikroskopischen Prüfung, sich selbst Vergleichsobjekte aus reinem Cacao, sowie aus Cacaoschaalen u. s. w. darzustellen, denn diese geben sicherer ein klareres Bild über allenfallsige Surrogate wie alle Abbildungen.

Durch Auspressen vermittelst hydraulischer Maschinen wird ca. die Hälfte des fetten Oeles der Cacaomasse entzogen und diese kommt dann als entölter Cacao mit 25—30% Fettgehalt in den Handel.

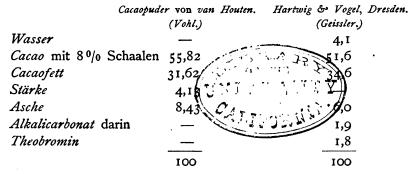
Aber auch dieser unterliegt wieder verschiedenen Verfälschungen durch Zusatz von Zucker oder Mehl, denn zwei Analysen von solchen ergaben mir:

Als eine Specialität unter diesen entölten Cacaos sind die holländischen leichtlöslichen Cacaopuder von van Houten & Zohn in Wesp

und andern dortigen Fabrikanten zu betrachten, welche übrigens jetzt auch in Deutschland (Hartwig & Vogl in Dresden) nach einem besonders patentirten Verfahren bereitet werden. Diese Cacaopuder lösen sich in heissem Wasser vollständig auf.

Die gemahlenen Cacaobohnen werden dabei mit $2-4^0/_0$ Potasche oder Soda und etwas Magnesia 3-4 Stunden lang eingeteicht, wobei das Zellgewebe der Bohnen aufquillt und durch Siebe von der andern Masse getrennt werden kann. (Ueber den höhern Aschengehalt dieses Cacaopuders siehe Seite 5.)

Nach Analysen von Vohl und Dr. Geissler enthalten dieselben:



Eine ausführliche Arbeit über die Untersuchung des Cacaos und der Chocolade verdanken wir neuester Zeit E. Herbst, Chemiker, welcher an der Versuchsstation Carlsruhe über 40 verschiedene Chocoladesorten untersucht hat (Chemiker-Zeitung Nr. 12, 82).

Diese Arbeit legen wir der quantitativen Analyse der Chocolade zu Grunde.

Dieselbe umfasst:

1. Bestimmung des Wassergehaltes.

Diese wird durch Austrocknen von einigen Gramm Chocolade bei 60-80 Grad C. bewirkt. Reine *Cacaomasse* vermischt man vorher zweckmässig mit der doppelten Menge geglühtem Sand, um die Auflockerung und Austrocknung zu beschleunigen.

Der Wassergehalt soll nicht mehr wie 2 Procent betragen.

2. Bestimmung des Fettgehaltes.

5—10 Gramm Chocolade werden (mit einer gewogenen Menge geglühtem Sand vermischt) in einem Entfettungsapparat mit Aether

vollständig extrahirt. Das Fett (Cacaobutter) wird bei 1000 getrocknet und gewogen. (Sollten sich in der ätherischen Fettlösung braune Tropfen von mitgerissener Cacaomasse zeigen, so muss dieselbe vor dem Verdunsten nochmals filtrirt werden.)

Die Cacaobutter beträgt in reiner Cacaomasse durchschnittlich 50°/0, im entölten Cacao noch 25—35°/0 (in England mindestens 20°/0), in reiner Chocolade je nach dem Zuckerzusatz 15—25°/0 oder genauer nur die Hälfte des Gewichts der Chocolade, abzüglich dem Zuckerzusatz. Z. B.: Eine Tafel Chocolade wiegt 100 Gramm und enthält 60°/0 Zucker, folglich 40°/0 Cacaomasse. Da letztere durchschnittlich 50°/0 Fett enthält, so muss der wirkliche Fettgehalt der Chocolade annähernd 20°/0 betragen, ein grösserer oder geringerer Gehalt würde den Verdacht einer Fälschung erwecken.

3. Nachweis fremder Fettstoffe.

Einige Gramm der sub 2 erhaltenen Cacaobutter werden im doppelten Gewicht Aether gelöst, wobei sich reine Cacacobutter leicht und vollständig klar auflöst, während Talg eine viel grössere Aethermenge erfordert, so dass bei dessen Anwesenheit keine klare, hellgelbe Lösung, sondern ein trüber, weissgelblicher Brei entsteht.

Sesamöl entzieht sich jedoch der Entdeckung, da bis jetzt noch keine Reaction für dasselbe in Verbindung mit Cacaobutter bekannt ist.

Zum Nachweis fremder Fettstoffe im Allgemeinen dient auch die Schmelzpunktbestimmung des erhaltenen Fettes in Capillarröhren.

Nach Herbst liegt der Schmelzpunkt reiner Cacaobutter ziemlich constant bei 21°C., während andere Forscher denselben bei 30—33° gefunden haben wollen. Da die verschiedenen Talgarten erst bei 34 bis 37° schmelzen, so lässt sich ein grösserer Zusatz davon wohl entdecken, doch soll nach Heintz (Archiv der Pharmacie 1877, Bd. 10, pag. 506) ein Zusatz von 5, 10, 20 und 50°/0 Hammeltalg den Schmelzpunkt nur um 1, 1¹/2, 2, 7—8° C. erhöhen, so dass es immerhin risquirt sein würde, der Schmelzpunktbestimmung allein zu grosses Gewicht beizulegen.

Bestimmter dürste wohl der Geruch eines mit dem Fett getränkten und angezündeten Dochtes (wie bei Butter) über eine Beimischung von Talg entscheiden.

4. Bestimmung des Zuckergehaltes.

Diese wird in der von Fett befreiten Chocolade durch Extraction mit 50 Procent Weingeist vorgenommen, welche Methode *Herbst* als die beste empfiehlt, da durch bloses Ausziehen mit Wasser nicht nur Cacaostärke, sondern auch allenfallsiges Mehl mit gelöst wird und die Resultate falsch ausfallen.

Die in einer Filtrirpapier-Patrone befindliche Chocolade wird mit 50 Procent heissem Weingeist so lange ausgekocht, als letzterer noch braunroth gefärbt wird. Der filtrirte Auszug wird zur Trockne verdampst und der Rückstand nochmals mit kaltem Wasser ausgezogen, wobei sich nur der Zucker löst, die Extractivstoffe aber zurückbleiben. Die Zuckerlösung wird abermals verdampst, bei 1000 getrocknet und gewogen.

Der Zuckergehalt in der Chocolade beträgt 50-65% und mehr.

Wiegt man alsdann den getrockneten Rückstand, so muss derselbe (nach Abzug des Sandes) bei richtigem Gang der Analyse, mit dem erhaltenen Wasser, Fett und Zucker zusammen 100 Gewichtstheilen entsprechen.

5. Bestimmung des Aschengehaltes.

Wie bereits früher bemerkt, darf der Aschengehalt in normaler Chocolade nicht mehr wie 2,5 Procent, nach Herbst nur 2 Procent betragen. Man erhält denselben durch Verbrennen von 2 Gramm nicht entfetteter Chocolade im Platintiegel. Ein erheblich höherer Gehalt würde für mineralische Zusätze, Ocker, Bolus, Schwerspath oder Cacaoschaalen sprechen, ein geringerer für Mehlzusatz. — Die Asche enthält 39—40 Procent Phosphorsäure, 37—38 Procent kohlensaures Kali und nur Spuren von Kieselsäure.

Cacaoschaalen geben 5—10 Procent Asche, welche zur Hälfte aus Kieselsäure und 2 Procent kohlensaurem Kali besteht. — 10 Theile Schaalen erhöhen den Aschengehalt des Cacaos um 1 Procent.

Reine Cacaomasse gibt, je nach der Sorte, 3-6 Procent Asche, entölter Cacao, je nach dem Grade der Entfettung, 4, 5-6 Procent Asche.

Die entölten, holländischen «Cacaopuder» enthalten 8-9 Procent Asche, wegen des Alkalizusatzes beim Aufquellen der Bohnen.

Obgleich seiner Zeit, bei Gelegenheit eines Processes mit van Houten & Zohne von medicinischen Autoritäten behauptet worden ist,

dass ein so grosser Alkaligehalt unter Umständen Gesundheitsstörungen hervorrufen könne, so hat man doch bis heute noch nichts davon bemerkt und erfreuen sich diese Präparate eines immer grösseren Absatzes.

Das deutsche Reichsgesundheitsamt hat sich jedoch dahin ausgesprochen, dass eine Vermehrung der Aschenbestandtheile um 5 Procent wegen des theuern Preises der reinen Masse als Fälschung aufzufassen sei.

Diese Bestimmungen genügen gewöhnlich zur Begutachtung der Beschaffenheit eines *Cacaos* oder einer *Chocolade*, doch kann unter Umständen auch noch die Frage über die Menge des zugesetzten Mehles, oder der Cacaoschaalen, sowie des *Theobromin*gehalts zu erörtern sein, weshalb wir diese Bestimmungen ergänzend anfügen.

6. Bestimmung eines Mehl- oder Stärkezusatzes.

50 Gramm der entfetteten und entzuckerten Chocolade werden mit 100 CC. Wasser und 10 CC. Salzsäure drei Stunden lang im kochenden Wasserbad am Rückflusskühler invertirt, das Filtrat mit Soda neutralisirt, auf 250 CC. Volumen gebracht und in einem aliquoten Theil desselben der Zuckergehalt mit Fehling'scher Lösung bestimmt.

Die Menge des gefundenen Traubenzuckers mit 0,9 multiplicirt (111,11 Traubenzucker = 100 Stärke), ergibt die Menge Stärkemehl in der angewandten Menge Chocolade.

Ein ganz genaues Resultat wird hierdurch nicht erhalten, da auch Cacaoroth und andere Substanzen theilweise zu Zucker invertirt werden.

7. Bestimmung der Cellulose (Cacaoschaalen).

Wenn das Mikroskop grössere Mengen Cacaoschaalen nachgewiesen hat, so kann es sich um deren quantitative Bestimmung handeln, die am sichersten aus dem Rückstand an *Cellulose* berechnet wird. In reinem *Cacao* beträgt dieselbe nur 3—4 Procent, in Cacaoschaalen dagegen 15—20 Procent.

Nach Henneberg & Stohmann werden 5 Gramm entfetteter Cacao (oder 10 Gramm entfettete und entzuckerte Chocolade) mit 300 CC. verdünnter Schwefelsäure (1,25%)0) eine halbe Stunde lang gekocht, dann absetzen lassen und der Rückstand zweimal mit je 300 CC. Wasser ausgekocht. Dieselbe Operation wird mit 300 CC. verdünnter Kalilauge (1,25%)0) wiederholt und wieder mit Wasser ausgekocht. Der

Rückstand, auf einem gewogenen Filter gesammelt und mit Wasser, Alkohol und zuletzt mit Aether ausgewaschen, wird getrocknet und gewogen. Er besteht aus Cellulose.

Ein Zusatz von 10 Procent Schaalen wird das Gewicht des Rückstandes um 1,5 Procent erhöhen.

8. Bestimmung des Theobromins.

Obgleich von vielen Chemikern dieser Bestimmung grosser Werth beigelegt wird, so ist sie doch durchaus nicht so nothwendig, denn der qualitative Nachweis desselben ist unzureichend, da wohl kein einziges Cacaopräparat wirklich ohne Cacao erstellt wird und erstellt werden kann und die quantitative Bestimmung bietet in so fern keine sichern Anhaltepunkte, als auch hier der Gehalt an Theobromin zwischen 1-20/0 im Cacao und in der Chocolade zwischen 0,38-10/0 schwankt.

Deshalb werden grosse Mengen fremder Stoffe die Grenzzahlen noch nicht alteriren.

Auch sind die Methoden zur Darstellung des *Theobromins* noch sehr complicirt und durchaus nicht ganz exact, da sie immer unreines *Alkaloid* liefern. Die beste jetzt gebräuchliche Methode zum qualitativen Nachweis des *Theobromins* ist die von *Dragendorff* und zur quantitativen Bestimmung die von *Wolfram*.

a. Qualitativer Nachweis des Theobromins.

Die mit Aether entfettete und mit kaltem Wasser entzuckerte Cacaomasse wird mit warmem Wasser, das mit einigen Tropfen Schwefelsäure angesäuert worden ist, vollständig extrahirt, der Auszug filtrirt und noch warm mehrmals mit Amylalkohol oder Chloroform (nicht Benzin, noch Petroleumäther) ausgeschüttelt, welcher das Theobromin aufnimmt.

Der Amylalkohol wird auf dem Wasserbad verdunstet, das zurückbleibende Theobromin mit etwas Chlorwasser erwärmt und wieder verdunstet. Der Rückstand wird mit einem Tropfen Ammoniak befeuchtet, wobei eine purpurviolette Färbung des Theobromins erfolgt.

b. Quantitative Bestimmung des Theobromins nach G. Wolfram*).

10 Gramm Cacaomasse oder geschälte Cacaobohnen, oder 20 Gramm Chocolade werden in einer heissen Porzellanschaale zu Brei verrieben



^{*)} Dieses Versahren stützt sich auf die Eigenschaft des phosphorwolframsauren Natrons, Alkaloide zu fällen, und ist deshalb auch für andere Alkaloide von Wolfram vorgeschlagen worden.

und längere Zeit mit Wasser gekocht, mit ammoniakalischem Bleiessig bis zum geringen Ueberschuss versetzt, heiss filtrirt und so lange mit 700—800 CC. heissem Wasser ausgewaschen, bis das angesäuerte Filtrat mit phosphorwolframsaurem Natron (Reagentien) keine Spur von Niederschlag beim Erkalten mehr gibt. Das beim Ueberschuss von Bleiessig wasserhelle Filtrat wird mit Natronlauge versetzt, bis zu 50 CC. eingedampst, mit Schweselsäure stark angesäuert und das gefällte schweselsaure Blei absiltrirt. Das Filtrat wird mit einem grossen Ueberschuss von phosphorwolframsaurem Natron gefällt, wobei durch Erwärmen die Abscheidung des schleimigen, gelblichen Niederschlags befördert wird. Nach einigen Stunden wird die erkaltete Flüssigkeit filtrirt und mit 6—8procentiger Schweselsäure ausgewaschen.

Darauf wird das Filter mit dem Niederschlag mit Aetsbarytlösung in einem Becherglas bis zur stark alkalischen Reaction versetzt, was durch Wärme erleichtert wird, das überschüssige Barythydrat mit Schwefelsäure neutralisirt und ein allenfallsiger Ueberschuss derselben durch Milch von kohlensaurem Baryt gebunden.

Die Flüssigkeit wird heiss filtrirt und der Niederschlag heiss ausgewaschen. Das Filtrat wird in einer Platinschaale eingedampst, getrocknet und gewogen.

Da neben *Theobromin* immer noch eine geringe Menge kohlensaurer *Baryt* gelöst ist, so wird das Alkaloid durch Glühen verjagt, der Rückstand mit kohlensaurem Ammoniak befeuchtet, eingedampft und gewogen.

Die Differenz beider Wägungen ergibt den Theobromingehalt.

Eingemachte Früchte, Gemüse, Mus.

Um erstern die schöne, grüne Farbe der frischen Früchte zu erhalten, werden die grünen Erbsen, Bohnen, Pfeffer- und Essiggurken, Kapern, Oliven etc. gewöhnlich in kupfernen Gefässen gekocht oder sogar noch mit Grünspan oder Kupfervitriol versetzt, wodurch sie gesundheitsschädlich werden. So fand *Pasteur* in *Paris* in einer Büchse grüner Erbsen 0,1 Gramm Kupfer.

Auch sollen die in Büchsen präservirten Vegetabilien oft bleihaltig befunden worden sein.

Der im Jahre 1878 in Paris versammelte Congrès international pour Hygiène alimentaire hat beschlossen, dass in eingemachten Gemüsen und Früchten ein Kupfergehalt von 18 Milligramm pr. Kilo oder 6 Milligramm pr. demi-boite zu dulden sei!

Die Untersuchung auf Kupfergehalt ist einfach.

Von der Brühe, in der die Früchte liegen, nimmt man eine Probe, säuert sie mit 1—2 Tropfen Salzsäure an und steckt eine blanke Messerklinge oder eine Stricknadel hinein.

Ist Kupfer darin, so wird es sich nach 1—2 Stunden als kupferfarbener Spiegel an denselben ansetzen.

Von den Früchten selbst zerreibt man 20—30 Gramm zu Brei und kocht sie mit Wasser aus, dem einige Tropfen Salzsäure zugesetzt werden. Die abfiltrirte Flüssigkeit wird bei Gegenwart von Kupfer mit Schwefelwasserstoffwasser einen braunschwarzen und mit gelbem Blutlaugensalz einen rothbraunen Niederschlag geben.

Auf dieselbe Weise kann man auch in dem Zwetschgen-, Kirschoder Hollundermus einen Kupfergehalt mit Leichtigkeit finden.

Da man dieses Mus in den Haushaltungen meistens in grössern kupfernen Kesseln kochen muss, so kann man sich vor einem Kupfergehalt dadurch schützen, dass man es nicht im Kessel erkalten lässt.

17

Zur quantitativen Bestimmung des Kupfers wird die filtrirte, saure Flüssigkeit so lange mit starkem Schwefelwasserstoffwasser versetzt, bis durchaus keine Spur von Niederschlag mehr erscheint. Dieser wird abfiltrirt, mit Schwefelwasserstoffwasser ausgewaschen, rasch getrocknet und geglüht. Ist der Niederschlag sehr gering, so verbrennt man das Filter mit, versetzt die Asche mit etwas Schwefel und glüht.

Die Asche besteht aus Kupfersulfür, welches, mit 0,7985 multiplicirt, die Menge metallisches Kupfer angibt.

Hat die Vorprüfung auch *Blei* ergeben, so wird dasselbe vor dem Zusatz von Schwefelwasserstoff erst mit verdünnter Schwefelsäure vollständig ausgefällt, abfiltrirt, geglüht und gewogen. Das erhaltene schwefelsaure Bleioxyd mit 0,683 multiplicirt, ergibt die Menge *metallisches Blei* in der abgewogenen Portion Gemüse.

Gemahlene Gewürze.

Die häufigere Untersuchung der gemahlenen Gewürze in der letztern Zeit hat klar bewiesen, dass fast kein einziges derselben im reinen Zustand verkauft wird, aber auch nicht zu den üblichen Preisen verkauft werden kann, da die Pulver meistens billiger sind, wie die ursprünglichen ganzen Gewürze.

Die schwere Konkurrenz unter den Spezereihändlern und der Wunsch des Publikums, für wenig Geld möglichst viel Waare zu bekommen, hat zu diesem Uebelstand geführt.

Schwarzer, weisser und spanischer Pfeffer, Zimmt, Nelken, Muscatblüthen, Ingwer, Anis, Fenchel, Safran und Vanille, sie alle sind verfälscht und statt ihrer kaufen wir mehr Rapskuchenmehl, Leinsamenmehl, gebrannte Brotrinde, Mandelkleie, gemahlenes Cigarrenkistchenholz, Cacaoschaalen, Getreide- und Hülsenfruchtmehle, Sandelholz, Pfeffer- und Nelkenstiele, Ziegelmehl, entöltes Palmkernmehl, Knochenmehl, Eisenocker, Staub und Abfall aller Gewürze, Ringelblumen anstatt Safran und Perubalsam für Vanille.

Fast alle diese Verfälschungen sind nur durch das Mikroskop zu erkennen, und wer solche Untersuchungen zu machen hat, der findet in *Dr. A. Vogl's* Werk «Anleitung zum richtigen Erkennen der wichtigsten Nahrungsmittel und Gewürze mit Hülfe des Mikroskops» die nöthige Belehrung.

Er wird auch nicht versäumen, sich vor allem reine Gewürze selbst zu pulverisiren und daraus mikroskopische Präparate anzufertigen, die mehr nützen als alle Abbildungen in den Büchern.

Einen chemischen Anhaltspunkt zu deren Untersuchung bietet die Aschenbestimmung.

Verschiedene Chemiker haben auch versucht, durch alkoholische Auszüge den Extractgehalt der Gewürze zu bestimmen, die gefundenen

Zahlen weichen aber so weit von einander ab, dass sie durchaus keinen Anhaltepunkt bieten.

Will man den Extractgehalt derselben bestimmen, so kommt man am schnellsten zu richtigen Anhaltepunkten, wenn man zuerst ein unzweiselhaft reines Gewürz und dann erst das verdächtige in gleicher Menge und nach gleicher Methode untersucht.

5—10 Gramm lufttrocknes Gewürz werden in einem der bekannten Extractionsapparate von *Thorn* u. s. w. so lange mit 30—50 CC. 90% Alkohol ausgezogen, bis derselbe farblos abläuft.

Der Rückstand wird getrocknet und gewogen, wobei die Gewichtsdifferenz die Menge des gelösten Extractes gibt.

Wollte man den alkoholischen Auszug direct zur Extractbestimmung verwenden, so würde derselbe immer etwas niedriger ausfallen, als nach der indirecten Methode, da die ätherischen Oele sich beim Eindampfen verflüchtigen.

Am genauesten ist wohl der Aschen- und Extractgehalt von C. H. Wolff (Correspondenzblatt analyt. Chemiker, Nr. 2, Seite 91) ermittelt worden, weshalb wir diesen, sowie den von Altendorff und von mir gefundenen Aschengehalt der Gewürze hier folgen lassen:

	G. H. Wolf.		Dietzsch.	Altendorff.
	Extract.*)	Asche.	Asche.	Asche.
Anis			8 ,7 0	8,91
Coriande r			_	4,6 8
Cardamomen I ohne Schaale	28,568	4,56	4,75	8,73
• <i>II</i> • •	23,816	5,25	5,00	_
mit »	24,568	6,59		
Ingwer, ungeschält	17,268	6,31	6,00	5,55
Kümmel	_			5,55
Muscatblüthen	44,916	2,00	2,30	
Nelken	50,504	6,00	6,75	4,84
Nelkenpfeffer (Piment)	28,616	5,04	3,00	2,87
Nelkenstiele		_	7,25	
Pfeffer, schwarz, Singapore	23,868	3,20	3,25	
 Batavia 	24,368	4,93		
• Penang	25,168	4,74	4,75	
weiss, Singapore 1	26,716	1,04	1,00	_
, , , 2	25,996	1,34	_	_

^{*)} Aus der Differenz des bei 1000 getrockneten Rückstandes.



G. H. Wolf.		Dietzsch.	Altendorff.
Extract.*)	Asche.	Asche.	Asche.
22.996	2,72	3,00	_
34,036	7,50	5,30	
43,456	8,57	_	
60,000	8,50	8,00	4,37
		4,25	_
	_	4,25	
		3,25	
		4,50	4,54
28,436	4,23	2,75	_
27,800	2,00	3,25	_
25,210	2,97	3,00	
28,794	2,00	2,45	_
	Extract.*) 22.996 34,036 43,456 60,000 — — — 28,436 27,800 25,210	Extract.*) Asche. 22.996 2,72 34,036 7,50 43,456 8,57 60,000 8,50 — — — — — — — 28,436 4,23 27,800 2,00 25,210 2,97	Extract.*) Asche. Asche. 22.996 2,72 3,00 34,036 7,50 5,30 43,456 8,57 — 60,000 8,50 8,00 — — 4,25 — — 4,25 — — 4,25 — — 3,25 — — 4,50 28,436 4,23 2,75 27,800 2,00 3,25 25,210 2,97 3,00

Anis, Coriander, Fenchel und Kümmel werden meistens nicht pulverisirt verkauft und gebraucht, so dass sich Jedermann durch die äussere Besichtigung vor Betrügereien schützen kann.

Anis fand ich vor einigen Jahren mit 40% Thon, in Form von kleinen Kügelchen, verfälscht.

Sternanis ist laut Bekanntmachung der Hamburger Medicinalbehörde letztes Jahr dort mit den japanischen Skimifrüchten verfälscht vorgekommen und hat verschiedene Vergiftungserscheinungen hervorgerufen. Diese Früchte sehen dem Sternanis sehr ähnlich, weshalb eine genaue Prüfung desselben beim Einkauf nöthig ist.

Cardamomen sind die kapselartigen Früchte oder auch nur die Samenkerne zweier Arten von Elettaria Cardamonum L., von denen die feinere kleinere Sorte auf Malabar, die längere Sorte auf Ceylon vorkommt.

Die dreikantigen Fruchtkapseln der kleinen Cardamomen sind 10—20 Millimeter lang und 4—5 Millimeter dick, von graubrauner Farbe, diejenigen der langen Cardamomen sind bis 40 Millimeter lang und von dunkelgrauer Farbe. Beide Arten enthalten drei Reihen dicht über einander liegender, eckiger, runzlicher, hellbrauner Samen von brennendem, gewürzhaftem Geschmack und Geruch, mit 2—4% ätherischem Oel.

Die Kapselschaalen sind geruchlos.

Statt dieser beiden Sorten kommen oft die runden Cardamomen vor, die eine eiförmig, kirschgrosse Fruchtkapsel haben und viele Samen enthalten, die wohl gewürzhaft, aber nicht brennend schmecken und eine geringere Sorte sind.

Die Cardamomen müssen unausgeschält auf bewahrt werden, da sie sonst viel von ihrem Aroma verlieren.

Verfälscht kommt das Pulver derselben wohl selten vor, da es meistens aus den Apotheken bezogen wird.

Ingwerpulver wird besonders mit Mehl aller Art gefälscht.

Muscatblüthe ist der getrocknete innere Samenmantel (arillus) der Muscatnuss, richtiger des Samens von Myristica moschata, eines Baumes, der auf den molukkischen Inseln angebaut wird. Frisch, ist derselbe fleischig und bluthroth, beim Trocknen wird er zu hornartigen Blättchen mit gezähnten eingeschnittenen Lappen von pomeranzengelber Farbe.

Verfälscht wird das Pulver mit Curcuma, Mehl, Zwieback u. dergl.

In Berlin ist vor Kurzem der Fall vorgekommen, dass von einem Geschäftshaus anstatt der ächten Muscatblüthe die Bombay-Macis oder wilde Macis als Pulver substituirt wurde. Da diese unter'm Mikroskop viel Aehnlichkeit mit Curcuma hat, weil sie auch wie jene mit vielen gelben Farbstoffzellen durchsetzt ist, einen Extract liefert, der wie Curcuma reagirt und 8—9% Asche hinterlässt, ächte Macis im Durchschnitt nur 2,1%, so wurde diese Macis vom untersuchenden Chemiker als mit Curcuma verfalscht erklärt. Auf die Reclamation des Geschäftshauses musste der Chemiker seine Behauptung zurücknehmen. Doch schwebt gegenwärtig ein Process über die Frage, ob die Bombay-Macis der andern gleichwerthig oder als Verfalschung zu betrachten sei?

Muscatnüsse werden immer per Stück verkauft, doch sollen auch solche aus Thon, Brod und Muskatöl und weisslich bestäubt im Handel vorgekommen sein.

Nelken (Gewürsnelken, Nägeli) sind die durch kochendes Wasser getödteten und getrockneten Blüthenknospen des auf den Molukken einheimischen und in vielen andern tropischen Gegenden cultivirten Baumes Caryophyllus aromaticus L., Familie der Myrtaceen.

Im Handel kommen ostindische (Amboina), afrikanische (Zanzibar) und amerikanische (Bourbon oder Cayenne) Nelken vor. Der Werth derselben hängt vom Gehalt an ätherischem Oel ab, welches gegenüber andern ätherischen Oelen schwerer wie Wasser ist und daher in demselben untersinkt.

Amboina-Nelken enthalten 16—21 %, Zanzibar 12—17 % und Cayenne-Nelken 9—12 % ätherisches Oel.

Gute Nelken müssen ausser dem Kelch auch das Köpfchen haben, schwer, wohlriechend, von scharfem, aromatischem Geruch und von rostbrauner Farbe sein. Beim Ritzen mit dem Nagel müssen sie ätherisches Oel ausgeben.

Die bereits ihres Oeles durch Destillation beraubten Nelken haben entweder eine blässere oder auch eine fast schwarze Farbe, sind runzlich, geben kein Oel aus, meistens fehlt das Köpfchen und beim Erwärmen verlieren sie Geruch und Geschmack. In Mischungen mit reinen Nelken sind sie deshalb schwerer zu erkennen, weil sie aus denselben wieder ätherisches Oel anziehen.

Gemahlene Nelken werden hauptsächlich mit Nelkenstielen oder Nelkenpfeffer (Piment), mit ausgezogenen Nelken und verschiedenen dunkelfarbigen Hölzern verfälscht.

Nelkenstiele enthalten nur 4—5 % ätherisches Oel, Nelkenpfesser 10 %. Die Aschenbestimmung ist bei einer solchen Versälschung nicht entscheidend, da reine Nelken 6 %. Nelkenpsesser aber 5 % Asche geben, eher wird, nächst dem Mikroskop, der Extractgehalt massgebend sein, da dieser in Nelken 50 %, in Nelkenpsesser nur 28,6 % beträgt.

Paprica (Cayennepfeffer, spanischer, türkischer Pfeffer) sind die Früchte von einigen Capsicum-Arten, besonders von Capsicum annuum L., einer krautartigen, in allen südlichen Gegenden, namentlich aber in Ungarn und Cayenne gebauten Solanee. Die anfangs grüne, beim Reifen rothe oder braunrothe Fruchthülle enthält viele blassgelbe Samen von brennend scharfem Geschmack.

Gemahlen geben Fruchthülle und Samen ein ziegelrothes Pulver, welches im Handel fast stets mit 1/4—1/2 Ziegelmehl vermischt vorkommt.

Beim Kochen der *Paprica* mit *Alkohol* scheidet sich das Ziegelmehl ab, auch wird es sich durch einen höhern Aschengehalt als 8,5 % zu erkennen geben.

Schwarzer und weisser Pfeffer sind die Früchte eines und desselben Schlinggewächses, Piper nigrum L., besonders auf Sumatra cultivirt.

Die Früchte enthalten 1 % ätherisches Oel von pfefferartigem Geruch, ferner 4—8 % Piperin, einen krystallinischen Stoff ohne Geruch und Geschmack.

Der schwarze Pfeffer wird erhalten, wenn die unreifen, noch grünen Früchte gepflückt und rasch getrocknet werden. Dabei werden dieselben schwarz und runzlich.

Je nach dem Ausfuhrort unterscheidet man als Handelssorten: Singapore, Batavia, Malabar, Penang-Pfeffer, von denen der schwerste Pfeffer die beste Waare ist.

Der schwarze Pfeffer besteht aus zweierlei Körnern, von denen die einen schwerer, die andern leichter als Wasser sind. — Weisser Pfeffer sinkt nach dem Umschütteln in Wasser unter.

Guter Pfeffer darf beim Reiben zwischen den Händen nicht viel Fruchthüllen abgeben.

Die Verfälschungen des gemahlenen, schwarzen Pfeffers erstrecken sich fast auf alle denkbaren Verfälschungsmittel, am meisten kommen aber die mit Pfefferstaub, Sand, Leinmehl und Palmkuchen vor. Auch hat man schon ganze Pfefferkörner von Lehm und Erbsenmehl gefunden. Aschengehalt 3,20—5%, je nach der Sorte.

Neuester Zeit soll nach *Girard* das Pfefferpulver mit gepulverten Olivenkernen verfälscht werden, was jedoch dadurch entdeckt werden kann, dass man solches Pulver auf eine Mischung von gleichen Theilen Wasser und Glycerin schüttet, wobei Olivenkernenpulver untersinkt, während Pfefferpulver schwimmt.

Auch gepulverte Kellerhals-Samen (Sem. Cocognidii) sollen zur Verfälschung dienen und daran erkannt werden, dass im wässerigen Pfefferauszug Pikrinsäure alsdann einen Niederschlag gibt, bei reinem Pfeffer nicht.

Weisser Pfeffer wird aus den reifen rothen, oder überreifen gelben Früchten durch Einlegen in Kalkwasser erhalten, wobei sie aufquellen und die äussere Fruchthülle zerreissen, welche dann mit den Händen abgerieben wird. Er hat weniger starken Geruch und Geschmack, als der vorige.

Der gemahlene weisse Pfeffer wird besonders mit Reismehl oder Waizenmehl verfälscht. Man muss aber auch zugeben, dass die Spezereihändler dazu gezwungen sind, denn das Publikum verlangt einmal (wenigstens hier zu Lande) ein weisseres Pfefferpulver, als es von Natur aus sein kann.

Aschengehalt 1,3-2,70/0.

Handelt es sich darum, das *Piperin* darzustellen, so werden 10 Gramm Pfefferpulver und 20 Gramm gebrannter Kalk gemischt und mit Wasser zu einem dünnen Brei angerührt. Dieser wird ¹/₄ Stunde

lang gekocht, dann im Wasserbad zur Trockne verdampft. Der Trockenrückstand wird zerrieben und mit Aether deplacirt. Letzter wird verdunstet und der schwach gelblich gefärbte Rückstand durch Umkrystallisiren aus heissem Weingeist gereinigt (Cazeneuve & Caillot).

Die bessern Sorten schwarzer Pfeffer, wie Sumatra und Singapore enthalten 7-8%, Penang 5-6% und weisser Pfeffer durchschnittlich ein Viertel mehr Piperin.

Der Safran besteht aus den in drei keilförmigen Lappen gespaltenen und gezähnten Blüthen-Narben von Crocus sativus (Familie der Irideen), welcher in den südlichen Theilen Europas, auch noch in Oesterreich cultivirt wird.

Der beste ist der österreichische, ihm folgt der französische aus der Gegend von *Gatinois* und *Avignon*. Geringere Sorten kommen aus Spanien, Italien und der Türkei.

Im Handel erscheint der Safran als ein Haufwerk von I—I¹/2 Zoll langen, dünnen, biegsamen, etwas fettig glänzenden und in einander gedrehten Fäden von braunrother Farbe, an welchen in den geringern Sorten meistens noch die obersten gelben Griffelenden sichtbar sind. (Feminell.) Er besitzt einen besondern, gewürzhaften, betäubenden Geruch und bittern Geschmack, sowie als Hauptbestandtheil einen rothen Farbstoff, der in warmem Wasser, Alkohol, Oelen und Alkalien mit gelbrother Farbe löslich ist und eine sehr bedeutende Färbekraft hat.

Guter Safran muss von feuriger, dunkelrother Farbe sein, den eigenthümlichen Geruch und Geschmack kräftig entwickeln und sich weder feucht noch schmierig anfühlen.

Zu feucht färbt er darunter gelegtes Papier und die Finger gelb, eingefettet hinterlässt er Fettflecken auf dem Papier.

Die Verfälschungen des Safrans werden gewöhnlich mit Blüthen oder Blüthentheilen solcher Pflanzen vorgenommen, die eine gewisse Aehnlichkeit mit ihm haben, so namentlich Saflor (Carthamus tinctor.), Ringelblumen (Calendula officin), Crocus vernus u. A., aber auch geräucherte Fleischfasern hat man sehon gefunden.

Neuester Zeit soll derselbe auch besonders in Spanien mit Pflanzenfasern verfälscht werden, die mit einem rothen, in Säuren unter Aufbrausen löslichen Farbstoff gefärbt sind. Dies wird wohl der auch unter dem Namen Feminell vorkommende Safran sein, welcher auch aus verschiedenen Blumentheilen und Fasern besteht, die mit Fernambuckholz-Abkochung und Safrantinctur gefärbt sind. Ferner wird er mit rothgefärbten, mineralischen Substanzen, wie Kreide und Gyps, beschwert, die man mit Honig oder Syrup aufgestrichen hat.

Ein Apotheker, welcher einen Safran mit 33% ahnlicher Verfälschungen von einer renommirten Firma erhalten und sich darüber beschwert hatte, erhielt von diesem Hause die Antwort, «dass Safran für die gewöhnlich bezahlten Preise nur in mehr oder weniger verfälschtem Zustand zu haben sei!»

Jetzt kommen auch mit dem bekannten Safransurrogat, *Dinitro-kressol*, gefärbte *Calendulablüthen* im Handel vor, welche dem ächten Safran in der Farbe ganz gleich sind.

Auch hat vor Kurzem *Dr. Kayser* in *Nürnberg* einen gefälschten Safran gefunden, welcher mit einem Theerfarbstoff und 0,23% Zinnsalz gefärbt war, dem man etwas ächten Safran beigemischt hatte.

Man findet diese Verfälschungen, wenn man den Safran in etwas Wasser aufweicht, wobei alle andern Pflanzenstoffe ein ganz verschiedenes Aussehen haben und mineralische Substanzen sich ablösen und zu Boden fallen. Saftor hat eine einfache röhrenförmige, nicht dreispaltige Narbe, Ringelblumen haben platte Zungenblüthen.

Die mit Safransurrogat gefärbten Ringelblumen nehmen beim Betupfen mit verdünnter Schwefelsäure eine braune Farbe an, ächter Safran bleibt unverändert.

Aechter Safran färbt den Petroläther nicht, wohl aber die zur Verfälschung präparirten Ringelblumen.

Geräucherte Fleischfasern entwickeln beim Verbrennen den Geruch nach verbranntem Horn. Betupft man den ächten Safran mit concentrirter Schwefelsäure, so wird derselbe sofort blau, dann violett und braun, andere Pflanzentheile, namentlich Crocus vernus nehmen dadurch eine grüne Farbe an.

Bei 100° getrocknet darf ächter Safran nicht mehr als höchstens $14^{\circ}/_{0}$ Wasser verlieren und nicht mehr als $8^{\circ}/_{0}$ Asche hinterlassen.

Ist schon der ganze Safran so vielfachen Verfälschungen ausgesetzt, so ist diess beim gemahlenen noch viel mehr der Fall und dürfte derselbe wohl nur aus den Apotheken ächt zu erhalten sein. Das hauptsächlichste Verfälschungsmittel ist rothes Sandelholzpulver.

Ein mit warmem Wasser bereiteter Auszug des Safranpulvers wird dann auf Zusatz von *Eisenvitriollösung* schwarz, reiner Safran nur braun gefärbt.

Hager behauptet in einer Kritik der dritten Auflage dieses Schriftchens, dass ein Safransurrogat in ganz Deutschland, Oesterreich und

der Schweiz in kleinen Holzschachteln als Safran verkauft werde, während der wirkliche Safran immer als ächter Safran verlangt und verkauft werde. Es mag diess in einem Theil Norddeutschlands der Fall sein, in Süddeutschland und der Schweiz kennt man dieses Surrogat und die Schachteln nicht.

In die Categorie der Gewürze gehört auch der schwarze und weisse (gelbe) Senf, die Samen von Sinapis nigra und alba, Familie der Cruciferen.

Diese werden theils als Pulver, theils schon mit Essig und verschiedenen aromatischen Substanzen angemacht, als *Mostrich* verkauft.

Die meisten Senfmehle des Handels, namentlich die englischen, sind Mischungen von schwarzem und weissem Senf mit mehr oder weniger Getreide- oder Erbsen- und Linsenmehl mit *Curcuma* gelb gefärbt.

Kocht man solches Senfpulver mit Weingeist, so wird derselbe gelb gefarbt und auf Zusatz von einigen Tropfen Aetznatron oder Ammoniak rothbraun.

Das bekannte *Colmann*'sche englische Senfmehl ergab mir $3,25\,^{0}/_{0}$ Asche und $26,25\,^{0}/_{0}$ fettes Oel.

Die Entdeckung fremder Mehlzusätze unterm Mikroskop bietet keine Schwierigkeiten. Reines Senfmehl gibt mit Jodtinctur keine blaue Reaction und hinterlässt 5 %/0 Asche.

Man kann solche Mehlzusätze, je nach der Anschauung, nicht gerade als Verfälschung betrachten, und *Dr. Hager* behauptet sogar, dass dieselben nothwendig seien, um den scharfen Geschmack des Senfmehls zu mildern. Ich aber halte dafür, dass wenn man Senfmehl kauft, man kein Getreide- oder Hülsenfruchtmehl kaufen will, weil man dasselbe, wenn nöthig, dem Senfmehl selbst in beliebiger Menge zusetzen kann, so gut wie Zucker oder andere dergl. Substanzen.

Zum Mostrich nimmt man nicht nur Wasser, sondern auch ²/s Essig, sowie etwas Zucker zur Milderung der Schärfe. — Man findet aber auch käuflichen Mostrich, der oft nur aus weissem Senf und Curcuma, dem etwas ätherisches Senföl zugemischt ist, besteht.

Zur Aufbewahrung eignen sich nur Gefässe von Glas, Porcellan und Steingut, alles Metall ist dabei auszuschliessen, namentlich auch die Staniolcapseln, welche meistens nur aus Blei bestehen und vom Essig angegriffen werden. So machte erst vor Kurzem die Gesundheitsbehörde von Carlsruhe bekannt, dass sich dort solche Senfbüchsen vorgefunden hätten, die inwendig mit Bleizucker inkrustirt gewesen

wären. Es bedarf keiner weitern Erwähnung, dass daraus schwere gesundheitsschädliche Folgen entstehen können.

Ueber die Stärke des Mostrichs entscheidet in erster Linie der Geschmack, durchschnittlich wird ein guter Mostrich 120/0 schwarzen Senf enthalten.

Will man den Gehalt an schwarzem Senf annähernd bestimmen, so rührt man 500 Gramm mit Wasser an und destillirt, unter Einleitung heisser Wasserdämpfe, bis fast zur Trockne. Das Destillat wird mit ammonikalischer Kupferlösung (Reagenz) digerirt, wobei sich Schwefelkupfer abscheidet. Dasselbe, getrocknet und gewogen, ergibt den Gehalt an schwarzem Senf nach dem Ansatz 0,35 Schwefelkupfer = 100 Theilen schwarzen Senf.

Leeds und Eberhart haben eine ausführliche Methode zur Analyse sämmtlicher Bestandtheile des Senfmehles ausgearbeitet (Zeitschrift für analytische Chemie, 21, 3. Heft), die jedoch für die Nahrungsmittel-Chemie so lange keinen Werth hat, als nicht festgestellt ist, wie viel Senfmehl oder andere Substanzen für diesen Zweck gefordert werden dürfen. Bei einem solchen Genussmittel, das nur vom individuellen Geschmack abhängt, ist dies aber nicht möglich.

Vom Zimmt kommen 3 verschiedene Sorten im Handel vor:

- 1. Ceylonzimmt oder Kanehl, dem feinsten, mehrfach in einander gerollten Baste dünner Rinden des Laurus Cinnamom L., welcher hauptsächlich auf Ceylon einheimisch ist und in besondern Plantagen (Zimmtgärten) angebaut wird. Diese höchstens kartenblattdicken Röhren sind aussen glatt, von hellbrauner Farbe, hellern Längsstreisen durchzogen, innen von dunkelbrauner Farbe. Der Geschmack ist seiner wie bei den andern Zimmtrinden, aber doch seurig gewürzhaft, etwas süsslich. Diese Sorte ist die seinste und theuerste und wird deshalb meistens nur in Apotheken im ganzen und gemahlenen Zustande rein angetroffen.
- 2. Chinesischer Zimmt (Zimmtcassie) sind die zu einfachen Röhren eingerollten Rinden von Cinnamomum Cassia, eines Baumes, welcher in China und Ostindien cultivirt wird.

Diese Röhren sind nicht in einander gerollt, dicker wie beim Ceylonzimmt, von mattrothbrauner Farbe, oft noch mit einem grauen Korküberzug versehen und im Innern gleichfalls von mattrothbrauner Farbe. Der Geschmack ist scharf gewürzhaft und etwas schleimig.

3. Holzcassie (Malabarzimmt, Cassia vera) ist ein Gemisch von Zimmtrinden verschiedener Abkunft, besonders älterer Rinden des Ceylon- und geringer Stücke des chinesischen Zimmtes.

Die Rinde kommt sowohl in dicken Röhren, als in platten Stücken vor, äusserlich von schmutziggrauer Farbe, innerlich schmutzigbraun oder dunkelzimmtfarbig. Ihr Geschmack ist herb und weniger gewürzhaft als der der beiden andern Sorten.

Diese beiden Sorten Zimmt kommen im Handel gemahlen vor, gewöhnlich besteht das Pulver aber auch nur aus der geringen und billigsten Holzcassie. Doch diese Verfälschung ist noch die unschuldigste. Cigarrenkistenholz, gebrannte Brotrinde, entöltes Palmkernmehl, Ziegelmehl und Eisenocker (Caput mortuum) u. s. w., die mit einigen Tropfen ätherischem Zimmtöl parfümirt werden, machen oft die Hälfte des Zimmtpulvers aus. Erst vor wenigen Wochen fand ich ein Zimmtpulver mit 9,5 % Asche, welche mehr als zur Hälfte aus Caput mortuum bestand!

Bei allen diesen Pflanzenstoffen kann nur das Mikroskop zur Erkennung führen, einen chemischen Unterschied zwischen den einzelnen Zimmtrinden bietet der Aschengehalt, welcher bei Ceylonzimmt 2,75—40/0, bei chinesischem Zimmt und Holzcassie 20/0 beträgt. Die Asche von Ceylonzimmt enthält stets etwas weniger wie 10/0 Mangan, die andern Zimmtsorten immer mehr als 10/0 und Holzcassie sogar bis zu 50/0 davon. — Versetzt man eine erkaltete Abkochung von Ceylonzimmt mit 1—2 Tropfen Jodtinctur, so wird dieselbe dadurch nicht gebläut, chinesischer Zimmt wird sofort blau.

Vanille ist die schotenartige Frucht eines Schmarotzerstrauchs, Vanilla planifolia, Familie der Orchideen, welcher in Mexico, Java, Brasilien, namentlich aber auf der Insel Reunion cultivirt wird.

Die 100—130 CC. langen und einige Millimeter dicken, schwarzbraunen, fettigen Schoten enthalten inwendig ein schwarzes Mus, in welchem die kleinen, schwarzen, mit hellgelbem Balsam gefüllten Samen liegen. Die Schoten verdanken ihren feinen Geruch dem Vanillin, welches zu 11/2—30/0 darin enthalten ist. Die mit feinen, seidenglänzenden Nadeln von Vanillin überzogenen, vollen und festen Schoten sind die besten.

Die Vanille kann wegen ihrer fettigen Beschaffenheit für sich allein nicht pulverisirt werden, es geschieht dies immer in Verbindung mit Zucker.

Neuester Zeit ist das aus dem Cambialsaft der Coniferen erstellte künstliche Vanillin meistens an die Stelle der Vanille getreten, wogegen sich nichts einwenden lässt.

Zu bemerken ist aber, dass dasselbe in geschlossenen Gefässen seinen feinen Geruch fast ganz verliert.

Anstatt der Vanille wird für geringe Chocoladesorten oft Perubalsam genommen, der einen schwach vanilleartigen Geschmack hat.

Im Handel hat man schon Vanilleschoten gefunden, die mit Weingeist ausgezogen, oder die aufgeschnitten und ihrer Samen beraubt worden waren. Ferner sollen die Schoten auch mit *Acajouöl* bestrichen werden, um ihnen ein glänzendes Aussehen zu geben.

Diesem Acajouöl schreibt man die Vergiftungserscheinungen zu, welche schon öfter nach dem Genuss von Vanille-Eis eingetreten sind.

Speiseöle.

Unter den zahlreichen fetten Oelen des Handels sind es nur wenige, welche als Speiseöle Verwendung finden, da man von ihnen völlige Reinheit des Geruches und Geschmackes, sowie grosse Fettigkeit verlangt.

Zu ihnen gehören Olivenöl, Mohnöl, Sesamöl, Bucheckernöl und Nussöl, sowie allenfalls noch Rüböl und Leinöl, welch letztere in Norddeutschland zum Salat genommen werden.

Oliven- oder Provenceröl wird aus den fleischigen Früchten des Oelbaums (Olea europea) hauptsächlich in Italien und dem südlichen Frankreich (Nizza) durch Pressen gewonnen. Das kalt gepresste Oel führt den Namen Jungfernöl (Huile vièrge), eine zweite Sorte, die durch warmes Auspressen gewonnen wird, heisst Provenceröl. Grünes Olivenöl (Baumöl), durch Auskochen der Oelkuchen mit Wasser erhalten, wird nicht als Speiseöl benutzt, sondern dient nur technischen Zwecken.

Gutes Provenceröl ist gelblichweiss, etwas dickflüssig, ohne Geruch und von angenehmem, mildem Geschmack. Bei + 12,5° C. setzt es schon Stearin in warzenförmigen Massen ab und bei + 2,5° C. erstarrt es butterartig.

Es löst sich nur wenig in Alkokol, aber leicht in Aether, brennt ohne Rauch mit heller Flamme und verbreitet nur dann einen unangenehmen Geruch, wenn damit getränktes und angebranntes Papier bis zum Verglimmen gelöscht wird. Im Alter nimmt es einen ranzigen Geruch und Geschmack an. — Es gehört zu den nicht eintrocknenden Oelen.

Das specifische Gewicht des guten Provenceröls ist 0,915-0,918.

Mohnöl wird aus den Samen des Mohns, Papafer somniferum geschlagen, ist geruchlos, von mildem, angenehmem Geschmack, dünnflüssig und, wenn kalt geschlagen, von goldgelber Farbe.

Es erstarrt erst bei — 180 C. und wird dann erst bei — 20 C. wieder flüssig. In 25 Theilen kaltem und 6 Theilen kochendem Alkohol ist es löslich, ebenso in allen Verhältnissen in Aether.

Es gehört zu den trocknenden Oelen, sein specifisches Gewicht ist 0,913.

Sesamöl stammt aus den Samen des Sesamum orientale und ist anfangs trüb, wird aber später hell und von schöner, blassgelber Farbe. Der Geschmack ist milde, auch zeichnet es sich dadurch aus, dass es nur schwer ranzig wird und auch langsam trocknet.

Es setzt bei 0 ° C. festes Oel ab und erstarrt vollständig bei — 5 ° C. Sein specifisches Gewicht ist 0,921—0,923.

Wallnussöl, aus den Fruchtkernen des Wallnussbaums Juglans regia gewonnen, ist hellgelb, geruchlos und von mildem Nussgeschmack. Bei — 18° C. verdickt es sich und erstarrt bei — 28° C. zu einer weissen, festen Masse.

Es wird bald ranzig und trocknet ein, sein specifisches Gewicht beträgt 0,928.

Bucheckernöl aus den Samen der Buche, Fagus silvatica, geschlagen, wird in manchen Gegenden als Speiseöl gebraucht. Es ist dunnflüssig, fast geruchlos, von mildem Geschmack und gelber Farbe. Bei

— 13° C. verdickt es sich und erstarrt bei 0—17° C.

Sein specifisches Gewicht ist 0,920-0,923.

Zur Verfälschung oben genannter feiner Speiseöle dienen hauptsächlich Rüböl, Erdnussöl, Baumwollsamenöl und Ricinusöl.

Rüböl oder Rapsöl wird hauptsächlich aus den Samen von Brassica Napus gewonnen und ist im rohen Zustand ein unangenehm kressenartig riechendes und schmeckendes Oel von brauner Farbe. Gut geläutert ist es blassgelb und ziemlich geruch- und geschmacklos.

Bei -4° scheidet es festes Fett ab und bei $-6-8^{\circ}$ C. erstarrt es ganz. Es gehört zu den nicht trocknenden Oelen.

Das specifische Gewicht ist 0,911-0,914.

Erdnussöl, Arachisöl stammt aus den Samen von Arachis hypogaea und ist ein nicht trocknendes Oel von hellgelber Farbe, mit bohnenähnlichem Geschmack, aber geruchlos, wenn es kalt gepresst wird, auch hält es sich lange, ohne ranzig zu werden.

Bei — 3º C. erstarrt es, das specifische Gewicht ist 0,915.



Baumwollsamenöl von Gossypium arborum u. a. wird jetzt sehr viel aus Amerika importirt und dient vielfach zum Vermischen mit bessern Oelen.

Geläutert ist es von gelber Farbe und mildem Geschmack. Bei + 2° C. erstarrt es. Specifisches Gewicht 0,920.

Ricinusöl, aus den Samen von Ricinus communis gepresst, ist weissgelbich, fadenziehend, von eigenthümlichem Geruch und Geschmack.

Specifisches Gewicht 0,950-970.

Wenden wir uns nun zu der Frage, ob und wie diese geringern Oele in den feinern zu entdecken sind, so müssen wir darauf antworten, dass die Chemie uns bis jetzt sehr wenig charakteristische Anhaltepunkte dazu bietet und dass wir deshalb mehr auf die physikalischen Eigenschaften dieser Oele, Farbe, Geruch und Geschmack, specifisches Gewicht und Erstarrungspunkt angewiesen sind.

Das specifische Gewicht gibt uns ausserdem nur dann einen Anhaltepunkt, wenn wenigstens die Hälfte fremden Oeles beigemischt ist, da geringere Quantitäten keine grosse Differenz im specifischen Gewicht anzeigen. So werden z. B. gleiche Theile Mohnöl und Sesamöl ein specifisches Gewicht von 0,917 haben, bei einem Viertel Zusatz von Sesamöl nur 0,915, während reines Mohnöl 0,913 specif. Gewicht hat.

Ein besseres Kennzeichen unverfälschter Speiseöle und namentlich des *Provenceröls* bietet der *Erstarrungspunkt*. Da dieser schon bei $+2.5^{\circ}$ C. liegt, bei allen übrigen aber erst bei -5° und mehr, so wird damit verfälschtes *Provenceröl* auch erst später und nur theilweise erstarren, umgekehrt wird *Mohnöl*, welches mit *Sesamöl* oder *Rüböl* vermischt ist, schon unter -18 Grad festes Fett absetzen, da letztere beide schon bei $-5-8^{\circ}$ erstarren.

Ferner haben alle nicht trocknenden Oele die Eigenschaft, durch *Untersalpetersäure* leicht in eine weisse, feste Masse, *Elaidin*, verwandelt zu werden, die trocknenden Oele aber bleiben dabei flüssig.

Man verfährt auf die Weise, dass man zu circa 5 CC. reiner concentrirter Salpetersäure in einen Reagenzcylinder einige kleine Kupferschnitzel schüttet (wodurch sich *Untersalpersäure* in rothen Dämpfen entwickelt), 5 CC. des zu prüfenden Oeles zusetzt, einmal durchschüttelt

Digitized by Google

und während einiger Stunden der Ruhe überlässt. Nach 3-6 Stunden ist reines *Provenceröl* zu einer fast weissen, butterartigen Masse erstarrt, bei Vermischung mit Bucheckernöl ist diese Masse *gelbröthlich* gefärbt, *roth* bei Sesamöl oder *bräunlich* bei Rüböl und Baumwollsamenöl, auch dauert es 10-20 Stunden, bis die fremden Oele erstarrt sind.

Erdnussöl ist nur in grössern Mengen durch den Geschmack nach Bohnen zu erkennen.

Die trocknenden Oele, Mohn- und Nussöl, welche allenfalls zur Verfälschung des Provenceröls dienen könnten, verhindern das Erstarren des letztern, machen es nur halbflüssig oder scheiden sich als flüssige Oelschicht über dem Elaidin ab.

Rüböl und Baumwollensamenöl geben sich ferner dadurch zu erkennen, dass sie wegen ihres Schwefelgehaltes eine weingeistige Lösung von salpetersaurem Silberoxyd bräunen.

Man nimmt in einen Reagenzcylinder 0,1 salpetersaures Silber, löst in wenigen Tropfen Wasser und setzt 4 CC. Alkohol zu, hierauf 6—7 CC. des Oels, schüttelt kräftig durcheinander und erhitzt zum Kochen, welches man 15 Sekunden unterhält. Nach 1—2 Stunden ist bei beiden Oelen eine braunrothe bis schwarze Färbung eingetreten, während reines Provenceröl, Mohnöl, Sesamöl und Erdnussöl unverändert bleiben.

Zur Erkennung des Sesamöles im Olivenöl schüttelt man bei einer Temperatur von 20—25 °C. 2 Theile des zu prüsenden Oeles mit einem Theil reiner Salzsäure von 22 °, in welcher vorher 0,05—0,1 Gramm Zucker gelöst wurde. Nach einiger Ruhe trennt sich das Oel von der Säure und wird bei Gegenwart von Sesamöl rosa gesärbt. Je intensiver die Farbe, um so mehr ist Sesamöl darin.

Die gleiche Reaction wird auch durch Schütteln des Olivenöls mit Salpeterschwefelsäure hervorgerufen, wenn Sesamöl darin ist.

Man kann auch die Prüfung des Olivenöles so ausführen, dass man I Theil concentrirte Schwefelsäure von 1,83 specifischem Gewicht mit I Theil Salpetersäure von 1,25 specifischem Gewicht mischt und nach dem Erkalten I Theil der Mischung einen Augenblick mit I Theil Olivenöl und I Theil Schwefelkohlenstoff schüttelt, worauf sich nach der Klärung weder eine grüne, noch eine rothe Schicht zeigen darf. (Baumwollensamenöl und Sesamöl.)

Ricinusöl lässt sich im Olivenöl leicht entdecken, da es in Alkohol löslich ist, doch kann es des Geschmackes wegen nur in geringer Menge darin sein.

Handelt es sich nur darum, schnell zu erfahren, ob ein Olivenöl rein ist oder nicht, so ist die Methode von V. Merz zu empfehlen. 5 CC. des fraglichen Oeles werden vergleichsweise mit einem reinen Olivenöl in je einem Reagenzglas, in welches ein Thermometer gehalten wird, rasch, aber nicht anhaltend auf 250° C. erhitzt. Reines Olivenöl wird dann stets etwas gebleicht erscheinen, während die meisten andern Oele eine etwas dunklere Farbe annehmen. Auch zeigt das reine Olivenöl einen erdbeerartigen Geruch, während andere Oele, wie Rüböl, Baumwollsamenöl, Erdnussöl, beim Erhitzen einen penetranten unangenehmen Geruch entwickeln.

Zucker und Syrup (Melasse).

Die Fabrikation des Zuckers aus dem Zuckerrohr, oder bei uns aus den Runkelrüben ist auf einen so hohen Grad der Vollkommenheit gebracht worden, dass der in Form von grössern Krystallen, oder in Hüten und Broten vorkommende Zucker, Candis, Raffinade und Melis keiner Verfälschung unterliegen kann, da jeder fremde Zusatz die richtige Krystallisation derselben stören würde.

Die feinste Raffinade enthält höchstens 5% Feuchtigkeit, aber keine andern Verunreinigungen. Doch setzt man ihr meistens ganz kleine Mengen Ultramarin zu, circa 50 Gramm auf 100,000 Kilo Füllmasse, um den gelblichen Stich derselben in rein weiss umzuwandeln.

Dieser Zusatz ist an und für sich ganz unschädlich und wird auch vom deutschen Reichsgesundheitsamt gestattet, doch hat man bemerkt, dass die aus so gefärbten Zucker bereiteten Syrupe bei Zutritt einer Säure, Schwefelwasserstoffgas entwickeln, was namentlich bei den Limonades gazeuses zu beachten ist.

Beim Auflösen oder Kochen einer grössern Menge Zucker in viel Wasser, scheidet sich das *Ultramarin* als blauer Farbstoff aus und kann abfiltrirt und im tarirten Filter ausgewaschen und gewogen werden.

Geringere Sorten Raffinade, sowie Melis in seinen verschiedenen Unterabtheilungen, wie Pilée, Würfelzucker, Stampfzucker u. s. w., enthalten meistens etwas Invertzucker (gleiche Moleküle Traubenzucker und Fruchtzucker), sowie 5—10% andere organische Verunreinigungen (Nichtzucker) und oft auch Gyps oder schwefelsauren Baryt, welche beim Reinigungsverfahren des Zuckersaftes nicht vollständig entfernt worden waren.

Dieselben können am besten in der Asche des Zuckers gefunden und bestimmt werden. Reiner Zucker hinterlässt nur 0,1—0,2% Asche, geringere Sorten 0,2—0,8%.

Zur Prüfung auf vollständige Reinheit einer Raffinade bediene ich mich der Fehling'schen Lösung.

Eine verdünnte Zuckerlösung wird im Reagenzglas mit einigen Tropfen dieser Lösung himmelblau gefärbt und gerade bis zum Kochpunkt erhitzt. In reinem Zucker bleibt die Lösung selbst nach 24 Stunden noch unverändert klar und himmelblau gefärbt, während bei der geringsten Spur von Invertsucker oder andern reducirenden Substanzen schon nach einigen Minuten eine schwache Reduction von Kupferoxydul eintritt, welche der blauen Flüssigkeit einen röthlichen Schimmer ertheilt.

Der Feuchtigkeitsgehalt eines Zuckers wird durch Abwägen einer bestimmten fein zerriebenen Menge und Austrocknen bis zur Gewichtsconstanz im Luftbad bei 1000 gefunden.

Handelt es sich um den wirklichen Zuckergehalt eines Zuckers, so wird derselbe genauer als durch das specifische Gewicht der Lösung, durch Polarisation in einem der bekannten Apparate von Wild, Steeg & Reuter, Vetzke und Soleil bestimmt. Da für alle diese Apparate detaillirte Gebrauchsanweisungen beigegeben sind, so können wir sie hier übergehen (vide Seite 279).

Anstatt der Polarisation kann man auch den Zuckergehalt durch Ueberführung in *Invertzucker* bestimmen.

Man nimmt zweckmässig 9,5 Gramm Rohrzucker, löst in 100 CC. Wasser, setzt 10 CC. concentrirte Salzsäure zu und erhitzt ¹/₂ Stunde lang im kochenden Wasserbad. Dann wird die Flüssigkeit genau mit Soda neutralisirt, zu 1 Liter aufgefüllt und mit Fehling'scher Lösung titrirt.

100 Theile Invertzucker entsprechen 95 Theilen Rohrzucker.

Wichtiger als die stets geringfügigen Verunreinigungen des Hutzuckers sind die Verfälschungen des Zuckerpulvers mit Kreide, Schwerspath, Mehl, Dextrin und namentlich Stärkezucker (künstlichen Traubenzucker). Diese Verfälschungen entziehen sich oft der Entdeckung, weil das Zuckerpulver meistens in Substanz zu Backwaaren benutzt wird.

Beim Auflösen des Zuckers in Wasser bleiben mineralische Stoffe und Mehl ungelöst zurück und können nach bekannten Methoden gefunden werden, ebenso *Dextrin* durch Fällung mit *Alkohol absolut*.

Stärkezucker wird jetzt namentlich in Amerika in grossen Mengen aus dem Mais fabricirt und dient dort hauptsächlich zur Verfälschung des Sackzuckers und Zuckerpulvers.

In diesem trockenen Zucker ist seine Entdeckung durch Fehling'sche Lösung sehr leicht, denn wenn auch der in Melis enthaltene Invert-

zucker beim Kochen eine theilweise Reduction des Kupferoxydes bewirkt, so ist doch diese unbedeutend und erzeugt nur einen röthlichen Schein der blauen Flüssigkeit, bei Gegenwart von Stärkezucker aber, selbst in ganz geringer Menge, färbt sich die Flüssigkeit schon vor dem Kochen dick orangenroth von ausgeschiedenem Kupferoxydul.

Wird ferner Rohrzuckerlösung mit wässriger Picrinsäurelösung und Kalilauge erwärmt, so bleibt die Zuckerlösung unverändert, bei Gegenwart von Traubenzucker wird sie aber sofort dunkelroth, fast schwarz.

Nach Cassamajor (Repertor. für analyt. Chemie, 1880) kann man den Stärkezucker ausserdem finden, wenn man den verdächtigen Zucker erst scharf trocknet und dann mit einer gesättigten Lösung von Stärkezucker in Methylalkohol (57 Gramm Zucker: 100 CC. Methylalkohol) unter Umrühren mischt, absetzen lässt und den Rückstand nochmals mit einer gleichen Stärkezuckerlösung auswäscht. Bei Anwesenheit von Stärkezucker im Rohrzucker bilden sich weisse, kalkige Flocken.

Die *Melasse* des Rohrzuckers, auch *Colonialsyrup* oder *holländischer Syrup* genannt, hat einen angenehm süssen Geschmack und Geruch, ist frei von stickstoffhaltigen Substanzen und enthält nur ziemlich viel *Chlornatrium*, *Chlorcalcium* und *Gyps*. Mit Wasser verdünnt, gibt sie auf Zusatz des doppelten Volumens 60 % Weingeist eine klare Lösung.

Das specifische Gewicht beträgt 1,40-1,45.

Die Melasse des Rübenzuckers dagegen enthält viele stickstoffhaltige Substanzen, die ihr einen unangenehmen, urinösen Geruch mittheilen, der sich oft noch im Rübenzucker bemerkbar macht, namentlich, wenn derselbe längere Zeit in der geschlossenen Zuckerdose war. Ausserdem enthält sie sehr viel Alkalisalze besonders Chlornatrium.

Aus diesen Gründen wird die Rübenmelasse meistens als Viehfutter gebraucht oder auf Branntwein verarbeitet, man hat sie aber auch durch eine oberflächliche Reinigung als Genussmittel in den Handel gebracht. Da aber durch die Reinigung nur der unangenehme Geruch und die schmutzige Farbe beseitigt wird, alle stickstoffhaltigen Substanzen aber darin bleiben, so sind die gesundheitsschädlichen Folgen nicht aufgehoben und daher sollte der Verkauf dieser unreinen Melasse zu Genusszwecken verboten werden.

Der holländische Syrup wird sehr oft mit Stärkesyrup vermischt, um ersterm eine dünnflüssigere Consistenz zu geben, oder besteht jetzt auch nur aus diesem letztern und ist mit Zuckercouleur braun gefärbt.

Zum Nachweis desselben kann man auch hier I Volumen Zuckersyrup mit 3 Volumen Methylalkohol (93¹/2⁰/0 Tralles) mischen, worauf sich der Stärkezucker als dicke, zähe Masse niederschlägt.

Quantitativ muss man ihn vor und nach der Inversion des Zuckers (vide Honig) oder im Polarisations-Apparat bestimmen.

C. H. Wolff in Blankensee berichtet über verschiedene Zuckersyrup-Untersuchungen in der pharmaz. Centralhalle Nr. 42, 1882, aus welchen Folgendes hervorgeht:

Die braun gesärbten Syrupe wurden mit *Bleiessig* und Thierkohle entsärbt und geklärt und eine 10% Lösung derselben im *Steeg-Reuter*-schen Apparat im 200 Millimeter Rohr polarisirt.

Reiner, schwarzbrauner Candiszuckersyrup dreht dabei + 7°, woraus sich eine specifische Drehung von + 35° berechnet. Er enthielt 46°/0 Zucker, da jeder Drehungsgrad 0,658°/0 Rohrzucker entspricht.

Eine 10% Lösung von reinem, farblosem Stärkesyrup drehte im gleichen Rohr + 25,6. Specifische Drehung + 128%.

Hellbraune $10^{0}/_{0}$ Syruplösung Nr. 1. Ablenkung von $+ 19,4^{\circ}$. Specifische Drehung $+ 97^{\circ}$.

Syruplösung Nr. 2 (dunkelbraun). Ablenkung 0,17,6. Specifische Drehung + 88°.

Bei Zugrundlegung obiger Drehungscoöfficienten berechnet sich der Procentgehalt der Syrupe 1 und 2 an Stärkesyrup folgendermassen:

Die specifische Drehung der 10% Syruplösung Nr. 1 = + 97% Stärkesyruplösung = + 128% reinen Zuckerlösung = + 35% die gesuchten Procente an Stärkesyrup,

so ergibt sich die Formel $\times = \frac{100 (97-35)}{128-35} = 66,6\%$ Stärkesyrup, in der Syruplösung Nr. 2 mit specifischer Drehung + 88%:

$$\times = \frac{100 (88 - 35)}{128 - 35} = 57^{0/0}$$
 Stärkezucker.

Auch Dr. Geissler in Dresden hat verschiedene Untersuchungen mit verdächtigen Zuckersyrupen angestellt und kommt zu folgenden Resultaten (Pharmaz. Centralhalle Nr. 44, 1882):

Reiner Zuckersyrup, nach der Pharmacopoe bereitet, ergab vor der Inversion nur eine Spur Zucker, nach der Inversion aber 63,1%, im Steeg'schen Apparat polarisirt, direct + 1,5%, nach der Inversion — 0,45%.

Ein verdächtiger, billiger, weisser Zuckersyrup ergab direct 41,6%, nach dem Invertiren aber 71%, im Polarisations-Apparat +3,1, resp. +1,45%.

Ein dunkelbraunrother Himbeersyrup direct 34%, nach dem Invertiren 54,8% Zucker, ausserdem direct 67,3 Trockenrückstand (3 Stunden bei 105% getrocknet) und 0,34% Asche. Im Polarisationsapparat + 3,15, resp. + 1,3%.

Aechter Himbeersyrup direct 16,6% Zucker, nach dem Invertiren 62,2% Zucker; ferner 73,2% Trockenrückstand und 0,2% Asche, polarisirt + 1,4, resp. - 0,35.

Hieraus geht hervor, dass sowohl der weisse Zuckersyrup, als auch der rothbraune Himbeersaft mit Stärkezucker gefälscht waren.

Bei der Zuckerbestimmung in solchen Fruchtsyrupen ist jedoch nicht ausser Acht zu lassen, dass auch die betreffende Fruchtsäure schon einen Theil des Rohrzuckers in *Invertzucker* umgewandelt hat.

Farinzucker (Cassonade) ist roher, nicht raffinirter Zucker von gelblich-weisser, gelber oder brauner Farbe, je nach der Menge Melasse die damit vermischt ist und ihn krümlich, klebrich und hykroskopisch macht.

Ist solcher Zucker länger auf Lager, so entwickelt sich oft in ihm die Zuckermilbe (Acarus sachari) in grosser Menge, auch bilden sich gerne Pilze darin. Ausserdem enthält der Farinzucker gewöhnlich noch Pflanzenfragmente des Zuckerrohrs oder der Rüben. Verfälscht kann er mit allen den Stoffen vorkommen, die beim Rübenzucker genannt worden sind.

Guter Farinzucker muss. trocken sein, wenig Geruch haben und im Wasser sich völlig auflösen. Unterm Mikroskop dürfen keine Milben oder Pilze zu finden sein.

Der Honig.

Je nach der Art wie der Honig aus den Waben ausgelassen wird, unterscheidet man zwei Sorten.

Jungfernhonig ist derjenige, welcher in schönen, noch blumenstaubfreien Waben im Monat Mai oder Juni zuerst von den Bienen bereitet wird, noch nicht krystallisirt ist und dann bei Sonnenwärme von selbst aus den Waben ausfliesst oder durch Centrifugen aus denselben herausgeschleudert wird. Er hat eine weissliche bis blassgelbe Farbe, einen angenehmen, aromatischen Geschmack und wird bald ganz körnig.

Gemeiner Honig wird durch künstliche Wärme und Auspressen der Waben erhalten. Er ist von gelber bis braungelber Farbe, von dickflüssigerer Consistenz und hat weniger angenehmen Geruch und Geschmack als der Jungfernhonig.

Der vielfach von Amerika importirte *Havanna*- oder *Cubahonig* ist von gelber, trüber Farbe, hat schwachen Geruch und Geschmack, reagirt immer mehr sauer als die beiden ersten Sorten, und kommt leicht in Gährung.

Auch aus *Polen* und *Russland* kommt jetzt Honig zu niedrigen Preisen auf den Markt, der jedoch auf sehr unreinliche Weise bereitet wird, indem man den ganzen Inhalt der Bienenkörbe sammt den durch Schwefel getödeten Bienen und Brutmaden unter die Presse bringt, schliesslich ausschmilzt und klärt.

Geschmack und Geruch des Honigs ist übrigens sehr verschieden und hängt ganz von den Blüthen ab, aus deren Nectarien die Bienen ihn gesammelt haben.

Der von Lindenblüthen, Heidekraut und Buchweizen gesammelte Honig gilt als der feinste, der von Tannen und Fichten hat oft einen schwachen, terpentinartigen Geschmack. Aus den Blüthen giftiger Pflanzen kann der Honig sogar giftige Eigenschaften annehmen, die zu Erbrechen, Kopfschmerzen, Betäubung und Zuständen von Trunkenheit Anlass geben können. Doch kommt solcher Honig bei uns weniger vor als in wärmeren Gegenden.

Der Honig besteht aus 70-80% Traubenzucker und Fruchtzucker, sowie 3-4% Rohrzucker, nebst geringen Mengen stickstoffhaltiger Substanzen, ätherischem Oel, Fett, Wachs, Pollenkörperchen (Blüthenstaub), gummiartigen Stoffen, verschiedenen freien Säuren, namentlich Ameisensäure, sowie mineralischen Stoffen, in welcher phosphorsaure Salze vorherrschen, und schliesslich aus Wasser.

Bei längerem Aufbewahren scheidet sich der gemeine Honig meistens in zwei Theile, eine flüssige, durchsichtige obere Schicht (Fruchtzucker, Schleimzucker), welche leicht in Gährung übergeht, und eine untere, undurchsichtige, feste und körnige Schicht (Krümmelzucker, Traubenzucker), in welchem sich auch mehr oder weniger Blumenstaubkörperchen absetzen, aus denen man oft die Abstammung des Honigs mikroskopisch erkennen kann.

Guter Honig muss eine möglichst hellgelbe Farbe und einen angenehmen aromatischen Geruch und süssen Geschmack haben. Er reagirt schwach sauer, darf aber nicht säuerlich riechen, nicht schäumen und muss bald zu einer körnigen Masse erstarren.

Unterm Mikroskop darf man nur Zuckerkrystalle und Pollen-körperchen erkennen.

Obgleich die Consistenz des Honigs verschieden ist, so geht doch das specifische Gewicht des natürlichen Honigs nicht unter 1,40 herab. Ein auf denselben gelegtes Hühnerei darf nicht untersinken, und ein Tropfen Honig auf einer ebenen Fläche nicht auseinanderlaufen.

Die Verfälschungen des Honigs werden heutigen Tags fabrikmässig betrieben, und sehr viel Honig findet sich auf den Tischen von Hôtels und dergl., der zwar sehr schön aussieht, aber wenig oder gar keinen Bienenhonig enthält, sondern oft nur aus concentrirtem Stärkesyrup (Glycose crystallisée) besteht.

Zur Entschuldigung der Wirthe muss freilich auch gesagt werden, dass das Publikum solchen Honig des schönern Aussehens wegen dem ächten vorzieht. Ich selbst habe es mit angesehen, wie ein Gastwirth den ächten Honig wieder von der Tafel wegnehmen und dafür den künstlichen bringen musste.

Man unterscheidet deshalb jetzt auch (wenigstens in der Schweiz) zwischen Tafelhonig und reinem Bienenhonig, letzterer ist ¹/₂ mal theurer.

Honig. 283

Der Tafelhonig (reiner Stärkesyrup) unterscheidet sich äusserlich vom Bienenhonig durch sein schönes, durchsichtiges, blassgelbliches Aussehen, ferner durch seinen weniger süssen und weniger aromatischen Geschmack und dadurch, dass er nicht körnig und krystallinisch wie der Bienenhonig wird.

Die Mischung mit letzterem ist blassgelber und undurchsichtig, aber nicht körnig.

Ausserdem wird der Bienenhonig auch verfälscht mit Wasser, mit Colonialsyrup oder Rübensyrup für die geringern Sorten, oder mit verschiedenen Mehlen, Stärkekleister, Tragantschleim oder Leim.

Letztere Verfalschungen, welche übrigens selten vorkommen, sind leicht zu entdecken. Beim Auflösen des Honigs in 70—80 procentigem Weingeist entsteht eine Trübung und später ein flockiger Niederschlag der stickstoffhaltigen Substanzen des Honigs. Alle Mehle und *Dextrin* bleiben ungelöst und können dann abfiltrirt unter'm Mikroskop durch Betupfen mit verdünnter Jodlösung näher untersucht werden.

Mit Mehl versetzter Honig macht denselben schleimig und weissstreifig. Reiner Honig enthält keine Stärkemehlkörperchen.

Tragant und Leim erkennt man daran, dass der in Wasser gelöste und zur Syrupdicke eingekochte Honig gallertig erstarrt. Auf Zusatz von Tannin würde ausserdem Leim sofort einen voluminösen weissgelblichen Niederschlag erzeugen, während in reinem Honig erst nur eine Trübung, später ein schwacher, flockiger Niederschlag entsteht.

Die Bestimmung des Aschengehaltes bietet keine Handhabe zur Entdeckung von Stärkezucker, denn reiner Bienenhonig hinterlässt 0,1—0,33 Asche, Stärkezucker ebenso viel, auch enthält letzterer im reinen Zustand als Glycose crystallisée keinen Gyps, dagegen machen sich Zusätze von Colonial- oder Rübensyrup sofort bemerkbar, denn sie enthalten viel Chlornatrium und kohlensaure Alkalien und geben deshalb 9–9,3% Asche. Diese reagirt alkalisch und enthält keine Phosphorsäure; Glycose gibt keine alkalisch reagirende Asche und enthält viel Phosphorsäure, wie der ächte Bienenhonig. Mischungen von Bienenhonig und Stärkesyrup, der mit Melasse versetzt war, werden daher durchschnittlich 0,4% Asche enthalten. Je mehr Asche, destomehr Melasse ist im Honig.

In Bezug auf Vermischung des Honigs mit einer grössern Menge Wasser wird das specifische Gewicht Auskunst geben, indessen ist dies noch nicht genau sestgestellt. In den meisten Werken ist angegeben, dass das specifische Gewicht des Honigs nicht unter 1,425 gehen dürse. Auch nimmt man im Handel an, dass 1¹/₂ Liter Honig 4 Pfund 11 Loth (2165 Gramm) wiegen müssen, was einem specifischen Gewicht von 1,443 entsprechen würde. Es ist dies aber nicht ganz richtig und kann zu falschen Schlüssen führen. Honig von alten Bienen hat meistens ein spezifisches Gewicht von 1,415—1,422, der von jüngern Bienen ein solches von 1,425—1,440.

Ein unzweiselhaft ächter, ganz sester und körniger Honig, den ich aus Freundeshand, von dessen eigenen, jungen und alten Bienen erhielt, hatte nur das specifische Gewicht von 1,4165, ein anderer aber 1,462.

Da es etwas schwierig ist, das specifische Gewicht einer so dicken Substanz wie Honig genau zu bestimmen, so thut man besser, den Honig vorher im gleichen Gewicht warmen Wasser aufzulösen, wieder auf 150 C. erkalten zu lassen und dann erst zu wägen.

Obiger Honig ergab auf diese Weise ein specifisches Gewicht von 1,2024. Ich glaube demnach, dass ein specifisches Gewicht von 1,40 resp. 1,20 des mit gleichviel Wasser verdünnten Honigs als Grenzzahl für unverfälschten, nicht mit Wasser versetzten Honig gelten darf.

Dr. Hilsinger in Dresden hat dagegen verschiedene Honige untersucht, die alle nur ein specifisches Gewicht von 1,323—1,360 hatten (Repertor. f. analytische Chemie, Nr. 11, 1882).

Einen Nachweis über fremde Beimischungen im Honig gibt ferner auch das *Polariskop*. Der in der 10fachen Menge Wasser gelöste, mit Bleiessig und Thierkohle entfärbte reine Bienenhonig dreht dabei zwischen — 1,5° bis 3°, mit dextrinhaltigem Stärkezucker vermischter zwischen + 10° bis + 14°.

Löst man Honig in der 3—4 fachen Menge Wasser und setzt Alkohol im starken Ueberschuss zu, so wird reiner Bienenhonig schwach getrübt und später bildet sich ein bräunlicher, flockiger Niederschlag von stickstoffhaltigen Substanzen; bei Gegenwart von Stärkesyrup entsteht eine starke, milchartige Flüssigkeit, aus der sich langsam das Dextrin als schmierige, gelbweisse Flocken abscheidet.

Für einen sichern Nachweis und selbst eine annähernde quantitative Bestimmung des Stärkezuckers im Bienenhonig hat v. Planta in Reichenau eine Methode angegeben (Schweizer. Wochenschrift für Pharmac., Nr. 21/1880), welche auf dem verschiedenen Gehalt an Traubenzucker vor und nach der Inversion mit 20/0 Salzsäure im reinen Bienenhonig und im Tafelhonig beruht.

Reiner Bienenhonig enthält 60-72% fertig gebildeten Traubenzucker, und nach der Invertirung steigt derselbe meistens nur um einige Procente, höchstens um 7-8%, da nur die geringen Mengen Rohrzucker und gummiartigen Stoffe zu Traubenzucker umgewandelt werden können.

Der Stärkesyrup (Glycose) dagegen enthält nur ca. 35% fertiggebildeten Traubenzucker, der aber nach der Invertirung bis auf 80% ansteigen kann, je nach der grössern oder geringern Menge Zuckersyrup oder Dextrin, die darin sind.

Mischungen von Bienenhonig mit Stärkesyrup werden daher vor der Inversion nur 30—40% und nach der Inversion 45—80% Traubenzucker enthalten, je nach der Menge Stärkesyrup.

Hager (pharmac. Centralhalle, Nr. 24, 1880) hat übrigens darauf aufmerksam gemacht, dass auch Stärkesyrup im Handel vorkommt, der ganz frei von Dextrin ist.

In einem solchen Falle, der übrigens bei einem Stärkesyrup für die Kunsthonig-Fabrikation wohl sehr selten vorkommt, würde der geringere Traubenzuckergehalt des nicht invertirten Honigs den Stärkesyrup anzeigen.

Die Bestimmung wird folgendermassen ausgeführt:

I Gramm Honig wird in Wasser gelöst und die Lösung bis auf ein Volumen von 200 CC. verdünnt.

Die eine Hälfte derselben wird zur directen Bestimmung mit Fehling'scher Lösung verwandt (vide Wein); die andere Hälfte wird mit 10 CC. Salzsäure vermischt und 3 Stunden lang im kochenden Wasserbad erhitzt, dann mit Soda neutralisirt, wieder auf das ursprüngliche Volumen gebracht und gleichfalls mit Fehling'scher Lösung titrirt.

Z. B. 10 CC. Fehling'sche Lösung wurden durch 16 CC. obiger Honiglösung zersetzt, folglich:

16:5 (Traubenzucker) =
$$200 : x$$

 $x = 6.25 \times 100 = 62.5$ % Traubenzucker.

Im invertirten Honig bedurfte es zur Reduction 14 CC. Honiglösung, folglich:

 $14:5 = 200: x x = 7.14 \times 100 = 71.4^{0/0}$ Traubenzucker.

Dieser Honig wäre demnach als ächt zu erklären.

Eine Mischung von gleichen Theilen Honig und Stärkezucker brauchte vor der Inversion 25 CC. Honiglösung, enthielt also 40%, nach der Inversion 12,5 Honiglösung zur Reduction von 10 CC. Fehling'sche Lösung, so dass der Traubenzuckergehalt bis auf 80% gestiegen war.

Neuerer Zeit kommt auf Jahrmärkten u. dergl. ein weisser Honig in grossen Klumpen, unter dem Namen «griechischer, türkischer Honig» u. s. w. vor, der nichts weiter ist als Stärkezucker.

Spiritus, Branntwein und Liqueure.

Jede zucker- oder stärkemehlhaltige Substanz liefert nach vollendeter Gährung und Destillation eine Mischung von Weingeist und Wasser, nebst geringen Mengen von ätherischen Oelen (Fuselölen), welche aus der zuckerhaltigen Substanz abstammen.

Durch wiederholte, sorgfältige Rectificationen und Behandlung mit Knochenkohle kann man das weingeisthaltige Destillat fast ganz von seinem Wasser- und Fuselölgehalt befreien.

In dieser reinsten Form heisst die Flüssigkeit Alkohol, und da dieser früher fast nur in Frankreich aus den Weintrestern fabricirt wurde, nannte man ihn Esprit de vin, Spiritus vini, Weingeist.

Jetzt wird die Spiritussabrikation auch in Norddeutschland aus Getreide (Korn, Weizen und Gerste), sowie aus Rüben und Kartoffeln im Grossen betrieben und die Apparate dazu sind so vervollkommnet worden, dass das Produkt ebenso suselsrei und stark ist wie sranzösischer Weingeist und diesem in keiner Beziehung nachsteht. Im Gegentheil werden jetzt grosse Quantitäten von diesem deutschen Sprit nach Frankreich importirt (im Jahre 1880 allein 12 Millionen Liter) und dort verbraucht, theilweise aber auch als französisches Produkt wieder exportirt!

Hochfeiner, höchst rectificirter Spiritus des Handels enthält 90 bis 95% Volumenprocent oder 85—92 Gewichtsprocent Alkohol absolut.

Das specifische Gewicht beträgt 0,833 - 0,816.

Der feinste *Sprit* ist eine farblose, klare, beim Schütteln perlende Flüssigkeit, ohne fremdartigen Geruch und Geschmack. Beim Anzunden einer Probe darf kein Rückstand verbleiben und beim Reiben zwischen den Händen darf sich nach dem Verdunsten des *Spiritus* kein Fuselölgeruch bemerkar machen.

Deutlicher tritt ein solcher noch hervor, wenn man in einem Glas

1 Theil Sprit mit 3 Theilen heissem Wasser vermischt.

Um aber vom Geruchsinn unabhängig zu sein, kann man auch in ein Reagenzglas etwas concentrirte Schwefelsäure thun und das gleiche Volumen Spiritus darauf schichten, wobei sich an der Berührungsfläche beider Flüssigkeiten keine rothe Zone bilden darf.

Werden ferner 10 Gramm Spiritus mit 20 Tropfen einer Lösung von übermangansaurem Kali (1:1000) vermischt, so darf sich die rothe Farbe erst nach 20 Minuten in gelb umändern.

Häufig tritt an den Chemiker die Frage heran, ob in einem Sprit nur reiner Aethylalkohol oder ein Zusatz von Methylalkohol (Holzgeist) sei, welch letzterer mit dem Aethylalkohol viel Aehnlichkeit hat und in reiner Form nicht durch den Geruch entschieden werden kann, doch ist der gewöhnliche Methylalkohol des Handels meistens mit brenzlichen Destillationsprodukten des Holzes verunreinigt.

Einen Anhaltepunkt zur Beurtheilung der Frage bietet der Siedepunkt, sowie das specifische Gewicht beider Flüssigkeiten, denn reiner Aethylalkohol siedet bei 78,40 (bei 760 Millimeter Barometerstand) und hat ein specifisches Gewicht von 0,791 bei 15° C., Methylalkohol siedet schon bei 66° C. und hat ein specifisches Gewicht von 0,800 bei 15° C.

Zum chemischen Nachweis des Methylalkohols im Aethylalkohol dienen folgende Methoden:

1. Nach Miller: In einem Kölbchen löst man 2 Gramm rothes, chromsaures Kali in 20 Gramm Wasser, mischt ferner 50 Tropfen des fraglichen Weingeistes mit 30 Tropfen concentrirter Schwefelsäure und schüttet beide Flüssigkeiten zusammen. Nach 10 Minuten neutralisirt man die Flüssigkeit mit Kalkmilch, filtrirt den Kalk ab, wäscht mit 20 Gramm Wasser aus und versetzt das Filtrat mit essigsaurem Bleioxyd, so lange ein Niederschlag von Chromblei erfolgt. Auch dieses wird abfiltrirt, das Filtrat auf 10 Gramm verdunstet und in einem Reagenzglas mit 1—2 Tropfen verdünnter Essigsäure und einigen Tropfen salpetersaurem Silberoxyd einige Minuten lang erhitzt.

Bei Gegenwart von Methylalkohol bildet sich Ameisensäure, welche das salpetersaure Silberoxyd reducirt. Es entsteht dann an den Wandungen des Reagenzglases ein schwarzer Anflug von metallischem Silber, der noch deutlicher hervortritt, wenn man die Flüssigkeit ausgiesst und das Glas mit Wasser ausspühlt.

2. Nach Young: Man vermischt 50 CC. des fraglichen Spiritus mit gleichviel Wasser und destillirt aus dem Wasserbad bei einer Wärme von höchstens 80° einige CC. ab. Auf Zusatz von 1–2 CC. Chamäleonlösung (1:1000) färbt sich das Destillat bei Gegenwart von Methylalkohol sosort braun, während reiner Aethylalkohol wenigstens 15 Minuten die rothe Farbe unverändert behält.

Ganz reiner Holzgeist, wie er übrigens fast nie im Handel vorkommt, lässt sich vom Aethylalkohol durch die Jodoformreaction unterscheiden.

Einige CC. des fraglichen Spiritus werden mit einigen Tropfen Aetzkalilauge schwach alkalisch gemacht, mit einer wässerigen Lösung von Fodkalium, welche mit Jod übersättigt ist, so lange tropfenweise vermischt, bis die Flüssigkeit gelbbräunlich gefärbt ist und dann gelinde erwärmt. Verschwindet die Farbe dann noch nicht, so fügt man noch einige Tropfen Aetzkalilauge zu, bis die Flüssigkeit farblos geworden ist.

In reinem Aethylalkohol bildet sich dann nach kurzer Zeit ein gelblich krystallinischer Niederschlag, der unterm Mikroskop aus hexagonalen Tafeln besteht. In ganz reinem Methylalkohol entsteht dieser Niederschlag nicht, aber in dem des Handels auch wegen Beimischung von Aldehyd, Aceton und dergl.

Unter «Branntwein» im Allgemeinen versteht man alle diejenigen spirituösen Flüssigkeiten, die aus annähernd gleichviel Spiritus und Wasser, also 45—55 Procent Wein bestehen und das Aroma der betreffenden Früchte noch enthalten, aus denen das Destillat gewonnen worden war, z. B. Cognac, Rhum, Arac, Kirschwasser, Zwetschgenwasser u. s. w.

Unter «Branntwein» im engern Sinne, versteht man heutigen Tages nur die aus Korn- oder Rüben- und Kartoffelmaische erhaltenen Destillationsprodukte.

Korn- und Kartoffelbranntwein gehören dem grossen Consum an und bilden in manchen Gegenden leider das Nationalgetränk.

Der Kornbranntwein, auch Nordhäuser Korn genannt, besitzt als Aroma ein feineres Fuselöl, als der Kartoffelbranntwein. Letzterer hat auch mehr Fuselöl, Amylalkohol, sowie Aldehyd und Butylalkohol.

Das Aroma des Kornbranntweins wird unter dem Namen «Nordhäuser Kornessenz» häufig künstlich aus Essigäther, Salpeterätherweingeist und ätherischem Wachholderbeeröl nachgemacht und Kartoffelbranntwein dadurch zu Kornbranntwein umgestempelt.

Digitized by Google

Guter Branntwein muss ein specifisches Gewicht von 0,9254 haben oder 54 Volumenprocent wasserfreien Alkohol und 46 Volumenprocent Wasser enthalten, an dem Alkoholmeter nach Tralles also 54 Grade oder nach Cartier 22 Grade ziehen; der meiste Branntwein des Handels enthält jedoch nur 40—45 Volumenprocent Alkohol, resp. 17—19⁰ Cart. Beim Anzünden muss derselbe bis auf einen kleinen Rückstand verbrennen.

Er muss von hellgelber, klarer Farbe und angenehmen, weder säuerlichem noch süsslichem Geschmack sein.

Beim Eingiessen in ein Glas muss er perlen und beim Reiben zwischen den Händen darf er keinen andern Geruch zeigen, als den des betreffenden Fuselöls in schwachem Grade.

Weder blaues noch rothes Lackmuspapier darf beim Eintauchen in den Branntwein irgendwie verändert werden.

Um das Perlen hervorzubringen, oder einem geringen Branntwein ein feineres Bouquet zu geben, wird ihm oft etwas Schwefelsäure hinzugesetzt. Man erkennt dies theilweise schon an dem Rothwerden des blauen Lackmuspapiers, sicherer aber auf Zusatz von etwas Chlorbaryum, welches dann sofort einen weissen, in Salpetersäure unlöslichen Niederschlag erzeugt, namentlich wenn man den Branntwein vorher bis auf ein geringes Volumen abdampft.

Auch Salzsäure soll zum selben Zweck gebraucht werden, diese würde man an dem weissen, käsigen, in Ammoniak wieder löslichen Niederschlag erkennen, den salpetersaures Silber darin hervorbringt.

Um das Fuselöl im Branntwein nachzuweisen, vermischt man 10 CC. desselben mit 10 Tropfen farblosem Anilinöl und 2—3 Tropfen Salzsäure. Die Flüssigkeit wird geröthet, wenn Fuselöl (richtiger Furfurol) darin ist.

Branntwein, der mehr als 0,5 % Fuselöl enthält, wird durch Zusatz von etwas Fodkalium braun gefärbt durch Ausscheidung von Fod.

Alex. Müller, Berlin, schlägt in Chem. Ind., 1882, 16, vor, zur Beurtheilung der Reinheit eines Branntweins von Fuselöl ein Gemisch von 999 CC. 46% Spiritus mit I CC. reinen Amylalkohol zu benutzen. 5 CC. dieser Mischung werden mit dem gleichen Volumen Schwefelsäure versetzt, anderseits wird von dem zu untersuchenden Branntwein eine Portion auf 46% Tralles gebracht und 5 CC. davon abdestillirt. Das Destillat wird mit dem gleichen Volumen Schwefelsäure vermischt und beide Schwefelsäuremischungen 15 Minuten lang im Wasserbad

erwärmt. Aus der colorimetrischen Vergleichung lässt sich dann erkennen, ob der zu prüfende Branntwein reicher an Fuselöl ist als die Vergleichsflüssigkeit. Gesetzlich sollte nur ein Branntwein zulässig sein, der nicht mehr wie 0,1% Amylalkohol enthält.

L. Marquart will das Fuselöl durch Umbildung in Baldriansäure nachweisen; doch haben schon verschiedene Chemiker, unter diesen auch der Verfasser, den charakteristischen Geruch der Baldriansäure bei dieser Methode nicht bemerken können, weshalb wir dieselbe hier übergehen.

Geringe Mengen von 0,2—0,3 Essigsäure finden sich auch im Branntwein und rühren von der Maische her. Solcher Branntwein wird blaues Lackmuspapier auch röthen; zur nähern Erkennung aber versetzt man 100 CC. Branntwein mit 4—6 Tropfen Aetznatronlösung und verdampst das Ganze zur Trockne. Schüttet man alsdann auf den Rückstand einige Tropfen Schwefelsäure, so entwickelt sich der Geruch nach Essigsäure ganz deutlich.

Enthält der Branntwein diese Säure, so kann man auch ziemlich sicher auf einen Kupfergehalt desselben schliessen, da die Essigsäure kleine Mengen davon aus den kupfernen Destillirblasen auflöst.

Verdampst man den Branntwein auf ¹/₄ seines Volumens, setzt ihm 1—2 Tropsen Salzsäure und dann etwas Schwefelwasserstoffwasser oder gelbes Blutlaugensalz zu, so wird mit ersterm ein schwärzlicher, mit dem zweiten Reagenz ein röthlicher Niederschlag entstehen.

Sollte gelbes Blutlaugensalz einen weissen Niederschlag erzeugen, so würde dies für *Blei* sprechen, welches gleichfalls von den gelötheten Stellen des Destillirapparates durch die Essigsäure aufgelöst worden sein kann. In einer zweiten Probe wird dann verdünnte Schwefelsäure einen weissen Niederschlag hervorbringen.

Zink würde bei Abwesenheit anderer Metalle, oder wenn diese vorher mit Schwefelwasserstoff ausgefällt und abfiltrirt worden sind, mit Schwefelammonium einen weissen Niederschlag geben.

Gewöhnlich wird der Branntwein noch mit Zuckercouleur braun gefärbt, um ihm das Aussehen des Alters zu geben. Verdampft man denselben, so bleibt der gebrannte Zucker zurück und ist beim Erhitzen durch den Geruch leicht zu erkennen.

Zu den feinern Branntweinen gehören Cognac, Rhum, Arac, Kirsch-wasser u. s. w. Alle diese werden aber häufig nachgemacht und wohl mehr als die Hälfte derselben im Handel ist Kunstproduct.

Die chemische Analyse bietet bis jetzt nur wenige Anhaltepunkte zur Unterscheidung der ächten Sorten von den Kunstproducten, sie beschränkt sich gewöhnlich nur auf die Bestimmung des Spiritusgehaltes, der freien Säure, des Rückstandes, sowie allfälligen Kupfergehaltes.

Geruch und Geschmack sind für die Beurtheilung der Reinheit dieser Branntweine bessere Reagentien als die chemischen.

Die betreffenden Fuselöle erkennt man am besten, wenn man den Branntwein mit einigen Tropfen Aetznatronlauge versetzt, zur Trockne eindampft und auf den Rückstand I-2 Tropfen concentrirter Sehwefelsäure giesst. Die verschiedenen Aetherarten entwickeln alsdann ihren charakteristischen Geruch.

Oder man hängt, nach *Nessler*, Streifen von Fliesspapier so im Branntwein auf, dass die obern Enden über das Gefäss frei herausragen. Der Branntwein verdunstet und hinterlässt die Riechstoffe in concentrirter Form.

Dasselbe geschieht, wenn man in einem Becherglas ca. 10 Gramm Chlorcalcium mit etwas Branntwein befeuchtet. Derselbe wird vom Chlorcalcium verschluckt und die Riechstoffe treten deutlicher hervor.

Zur Bestimmung des Spiritusgehaltes bedient man sich der Aräometer, da auch der Farbstoff des Rhums und Cognacs zu unbedeutend ist, um das specifische Gewicht sehr zu beeinflussen. Bei sehr dunkel gefärbten Branntweinen kann man den Salleron-Apparat (vide Wein) anwenden, nachdem man vorher den Branntwein mit der 4—5 fachen Menge destillirten Wassers verdünnt hat. Bei der nachfolgenden Bestimmung des specifischen Gewichtes ist natürlich auf die Wassermenge Rücksicht zu nehmen.

Spuren von freier Säure, Essigsäure finden sich auch in den feinern Branntweinen und stammen auch hier von der betreffenden Maische her. Gewöhnlich wird die freie Säure, als Essigsäure berechnet, nicht mehr als 0,3—0,6 Gramm pr. Liter betragen. Hat jedoch die Maische vor dem Brennen schon längere Zeit gestanden, so kann der Essigsäuregehalt im Branntwein bis zu I Gramm pr. Liter und noch mehr steigen.

Die Bestimmung der freien Säure geschieht mit ¹/₁₀ normal Ammon oder mit ¹/₁₀ normaler alkoholischer Kalilauge mit Lackmus oder Phenol-Phtalein als Indicator.

Auch die feinen farblosen Branntweine hinterlassen beim Verdunsten meistens kleine Mengen (0,5—1 %) von organischen Bestandtheilen oder von Kalk, welche erstere bei der Destillation mit über-

gerissen, oder vom Fasslager stammen. Der Kalk rührt aus dem zugesetzten Wasser her. Die Menge des Kalkes gestattet annähernd ein Urtheil darüber, ob ein feiner Branntwein nachträglich noch mit reinem Weingeist und Brunnenwaser vermischt worden ist.

Der Kalk kann im Verdampfungsrückstand durch Auflösen in einigen Tropfen Salzsäure, oder direct in der entgeisteten Flüssigkeit durch Zusatz von oxalsaurem Ammon und schwachem Glühen des Niederschlages bestimmt werden.

(Ueber den Kupfergehalt der Branntweine s. Seite 294 Kirschwasser.)

Cognac wird durch Destillation verschiedener Weinsorten im südlichen Frankreich gewonnen, die Marke fine Champagne direct aus reifen Trauben. Geringere Sorten werden aus den Weintrestern destillirt, so dass der Preis des Cognacs zwischen 200—600 Franken differirt.

Gewöhnlich wird derselbe mit gebranntem Zucker gefärbt, um ihm den Anschein des Alters zu geben. Der Gehalt an Zucker schwankt zwischen 5—17 Gramm pr. Liter.

Der künstliche Cognac (Façon-Cognac) ist eine Auflösung von Oenanthäther (Weinöl, Drusenöl) in 45% Spiritus mit oder ohne anderweite Zusätze.

Das specifische Gewicht des *Cognacs* beträgt 0,920—0,925, wenn derselbe aber mit *Caramel* gefärbt ist bis zu 0,940; der Alkoholgehalt zwischen $47-60^{0}/_{0}$ Tralles. Er reagirt schwach sauer. Der aus dem Cognac abdestillirte Spiritus muss frei von Fuselöl sein und darf nicht sauer reagiren.

Mit Wasser vermischt, bleibt ächter Cognac klar, während der aus den Weintrestern gewonnene wegen seines grössern Gehaltes an Oenanthäther trüb wird.

Der Extractgehalt beträgt in den feinern Sorten nicht mehn als.

1,5 %, in den geringern bis zu 2,5 %.

Neuester Zeit hat sich in Köln eine Export-Compagnicissischen Schen Cognac gebildet, welche ein Fabrikat unter dem Namenischenstagen façon, liefert, das dem französischen Cognac weder sehrben Aroma, noch an Gehalt nachsteht, aber bei weitem billigernistschnosed sedolew

Nach verschiedenen Analysen geben die beisen bessern Gorten de

lation gewonnen wift 05,18 bnu ,60 lohollA

Durch die nicht/ceggigtschten ,50,0 schwachen, aber 3,001,18,5 lweisbargto, aber 3,001,18,5 lweisbargto,

den angenehmen Geschmidischen darken nerhaen ner den sim sew

Durch die Verheerungen der Phyloxera ist die Hälfte des Weinertrages in der Charente vernichtet worden, trotzdem ist der Export des Cognacs aus dortiger Gegend, laut statistischem Nachweis, nicht zurückgegangen. Es lässt sich daher wohl annehmen, dass ein grosser Theil des deutschen Weingeistes als Cognac wieder in die Heimath zurückkehrt.

Der Rhum wird aus der Melasse des Zuckerrohrsaftes in Westindien bereitet, der feinste auf Jamaica. Oft erhält er auch schon an Ort und Stelle noch besondere Zusätze.

Das specifische Gewicht desselben liegt zwischen 0,870—0,885, d. h. er enthält 63—75% Spiritus und der Extractgehalt schwankt zwischen 0,5—4%, je nach den Zusätzen. Auch enthält er geringe Mengen von Ameisensäure.

Die Feinheit des Rhums erkennt man am besten durch den Geruch beim Mischen desselben mit heissem Wasser.

Die Angaben, dass Hühnereiweiss den mit Caramel versetzten Rhum entfärbe, ächten aber nicht, sowie dass Eisenvitriol künstlich gefärbten Rhum nicht färbe, wohl aber den ächten, längere Zeit in Fässern gelagerten, sind nicht immer zutreffend.

Künstlicher Rhum (Façon Rhum) wird aus Rhumäther, durch Vermischen mit verdünnten Spiritus, Zucker, Caramel und andern Stoffen dargestellt und mit mehr oder weniger ächten Rhum gemischt.

Der aus Rhumäther erzeugte Rhum verliert nach Vermischen von 10 CC. Rhum mit 3-4 CC. concentrirter Schwefelsäure bald sein Aroma, während es im ächten Rhum noch nach 24 Stunden zu bemerken ist.

Arac wird theils aus gegohrenem Reis, theils aus dem gegohrenen Saft des Cocussnussbaumes auf Java dargestellt. Arac de Goa wird aus letzterm Saft (Toddy genannt), Arac von Batavia und Jamaica aus Reis nebst etwas Toddy fabricirt.

Künstlich wird derselbe aus einer Theeabkochung mit Essigäther, Salpeterätherweingeist, Vanille, Johannisbrot und Zucker oder Honig dargestellt.

Ein anderer beliebter, feiner Branntwein ist das Kirschwasser, welches besonders in der Schweiz und im Schwarzwald aus den kleinen, schwarzen, wilden Kirschen nebst Kernen durch Gährung und Destillation gewonnen wird.

Durch die nicht zerquetschten Kerne bekommt das Destillat einen schwachen, aber doch nachweisbaren Gehalt an *Blausäure*, welche den angenehmen Geschmack bedingt. In manchen Gegenden werden

aber auch die Kerne ganz oder theilweise mit zerstossen, entweder um die Abnehmer zu befriedigen, welche einen grössern Bittermandelgeruch verlangen, oder um nachträglich das Kirschwasser mit verdünntem Weingeist vermischen zu können.

Künstliches Kirschwasser, durch Mischen von Kirschlorbeerwasser oder künstlichem Bittermandelöl (Nitrobenzol, Essence de Mirban) und verdünntem Weingeist dargestellt, erkennt man daran, dass dasselbe, nach kräftigem Schütteln mit etwas frisch gefälltem Quecksilberoxyd (Hydrargyr. oxydat. rubr. praecipitat.), den Geruch nach bittern Mandeln nicht verliert, während derselbe in ächtem Kirschwasser fast ganz verschwindet.

Zur Entdeckung des Nitrobenzols lässt man etwas Kirschwasser an der Luft, ohne Anwendung von Wärme, zu ²/s verdunsten, erwärmt den Rest mit etwas Essigsäure und Eisenfeile und setzt, nach beendigter Wasserstoffentwickelung einige Tropfen wässeriger Chlorkalklösung zu.

Eine blauviolette, bald roth werdende Färbung der Flüssigkeit beweist Nitrobenzol, welches durch Wasserstoff in Anilin und dieses durch Oxydation in Anilinroth umgewandelt wurde.

Als Kennzeichen des ächten Kirschwassers wird häufig angegeben, dass es auf Zusatz von einigen Spähnen Guajakholz oder mit einigen Tropfen Guajaktinctur blau werden muss. (Diese Reaction erfolgt durch Ozon, welches sich nebst Blausäure bei der Zersetzung des Kupfercyanids bildet.)

Das Blauwerden des Kirschwassers beweist aber weiter nichts, als dass es kupferhaltig ist, woraus man nur schlussfolgern kann, dass es wenigstens in einem kupfernen Destillirapparat gewesen und nicht blos durch Mischung hergestellt worden ist.

Da in der Kirschmaische, wie bei andern Früchten, auch kleine Mengen von Essigsäure entstehen, so lösen diese namentlich in alten, nicht ganz sauber gehaltenen, kupfernen Destillirblasen etwas Kupfer auf, welches dann das Kirschwasser verunreinigt und mit *Guajakholz* eine blaue Färbung gibt, die nach einigen Minuten wieder verschwindet und bräunlich wird.

Gut bereitetes Kirschwasser aus der renommirten Fabrik in Zug, welches ich direkt bezog, gibt mit Guajakholz nur eine gelbbräunliche Färbung. Auf Zusatz eines Kupfersalzes wird es dann auch blau. Es reagirt schwach sauer, hat ein specifisches Gewicht von 0,930 (21 Grad Cartier = $52^{0}/_{0}$ Tralles) und enthält 4 Milligramm Blausäure pr. Liter, sowie 0,3 Gramm freie Säure.

Ausser mit Guajaktinctur kann man das Kupfer auch durch stark verdünnte Lösung von Ferrocyankalium nachweisen, welches bei 2 Milligramm Kupfergehalt pr. Liter noch eine schwache Röthung hervorruft.

Die Bestimmung der Blausäure erfolgt durch Titriren mit 1/10 normal Silberlösung (17,0 Gramm salpetersaures Silber im Liter), von welcher jeder CC. 5,4 Milligramm Blausäure entspricht. (1 Atom Silber = 2 Atomen Cyansilber.)

Man nimmt 20 Gramm Kirschwasser in ein Becherglas, macht dasselbe mit einigen Tropfen Kalilauge schwach alkalisch und lässt so lange von der Silberlösung, unter kräftigem Umschütteln des Becherglases, zusliessen, bis das sich ausscheidende Cyansilber sich gerade nicht mehr löst, sondern eine schwache, nicht mehr verschwindende Trübung der Flüssigkeit bewirkt.

Es wurden z. B. $^9/10$ CC. $^1/10$ normal Silberlösung für 20 Gramm Kirschwasser verbraucht, folglich enthielt dasselbe $^9/10 \times 5,4$ Milligramm = 4,86 Milligramm Blausäure pr. Liter.

Verschiedene Sorten Kirschwasser aus dem Kanton Zug, welche ich für die zürcherische Landesausstellung amtlich zu untersuchen hatte, ergaben:

Specifisches Gewicht 0,925—0,935
Alkoholgehalt $48-55\,^{0}/_{0}$ Tralles
Freie Säure 0,15—0,6 $^{0}/_{00}$ >
Blausäure 3—3,75 Milligramm pr. Liter.
Kupfer 0—7,0

Prof. Nessler in Carlsruhe hat auch noch Kirschwasser mit 1,9% freier Säure, 18 Milligramm Kupfer und 0,9 Milligramm Kalkgehalt pr. Liter gefunden.

Liqueure sind Mischungen von reinem, verdünntem Weingeist mit ätherischen Oelen, oder aromatischen Tincturen, Bitterstoffen und mehr oder weniger Zucker oder Glycerin.

Gewöhnlich handelt es sich bei der Untersuchung derselben nur um allenfallsige Färbung mit Fuchsin und andern Theerfarbstoffen.

Die Untersuchung auf Fuchsin ist wie beim Wein leicht auszuführen.

Dagegen kommt seit einigen Jahren ein gelber Theerfarbstoff, Dinitrokressol, unter dem Namen: «Safransurrogat» in den Handel, welcher zum Gelbfärben von Liqueuren, Conditoreiwaaren, Nudeln

u. s. w. gebraucht, oder mit *Indigokarmin* gemischt, als *Smaragdgrün* zum Grünfärben, oder mit *Fuchsin* als *Karminsurrogat* verkauft wird.

Dieser Theersarbstoff ist an und für sich unschuldig, doch soll derselbe jetzt oft mit *Pikrinsäure* vermischt vorkommen, die nach *Heppe* (Chemiker-Zeitung 1882, 1170—1171), durch *phenohaltiges Kressol*, bei nicht sorgfältiger Bereitung hineingelangen konnte. *Heppe* selbst hat noch kein *Safransurrogat* damit verunreinigt gefunden und bezweifelt auch die Sache, doch wird jetzt häufig die Untersuchung dieses Farbstoffes auf *Pikrinsäure* verlangt.

Nach Heppe löst man den Farbstoff in Wasser und scheidet die Nitrokressolsäuren mittelst Salz- oder Salpetersäure ab, filtrirt durch ein feuchtes Filter und prüft das saure, erwärmte Filtrat mit etwas Cyankalium. Eine bluthrothe Färbung würde für Pikrinsäure sprechen.

Das Filtrat ist bei überschüssiger Salpetersäure meistens farblos, doch kann dasselbe auch etwas gelblich gefärbt sein, ohne dass *Pikrinsäure* darin ist. Bei Gegenwart derselben ist das Filtrat mehr oder weniger stark grünlichgelb und schmeckt bitter.

Die Lösungen von Safransurrogat färben sich mit Cyankalium nur etwas dunkler röthlichgelb, da jedoch kleine Mengen Pikrinsäure darin sich der Beobachtung entziehen könnten, so darf man nicht direkt im Safransurrogat, sondern erst nach Zersetzung der Nitrokressolsäuren die Reaktion mit Cyankalium ausführen.

Eier, Eierconserven, Eiernudeln.

Eine Verfälschung der ganzen Hühnereier kann natürlich nicht stattfinden, dagegen werden oft *faule* Eier unter frische gesteckt, um sie noch verkaufen zu können.

Frische, unverdorbene Eier erkennt man daran, dass sie beim Schütteln nicht schwappen, dass sie an beiden Enden mit der Zungenspitze berührt, sich kühl anfühlen, dass sie in der hohlen Hand horizontal vor das Auge gehalten, in einem dunkeln Raum transparent erscheinen, wenn man ein Licht dahinter hält, ferner, dass sie auf kaltem Wasser schwimmen, während faule Eier untersinken.

Durchschnittlich wiegt ein mittelgrosses Hühnerei 50 Gramm und besteht aus 6 Gramm Schaale, 16 Gramm Eidotter und 28 Gramm flüssigem Eiweiss. Grössere wiegen durchschnittlich 75 Gramm, kleine 45 Gramm.

Das Weisse im Ei enthält 14 % Eiweiss und 86 % Wasser, die Dotter aber 16 % Eiweiss, 30 % Fett, 1 % phosphorsaure Salze und 5 3 % Wasser, wodurch sich die Nährkraft derselben leicht erklärt.

Bleiben die Eier an der Lust liegen, so verdunstet ein Theil des Wassers, durchschnittlich 3-4 Decigramm pr. Tag und Stück, in den ersten 8 Tagen verlieren sie also 2,4-3,2 Gramm an Gewicht. Hierauf stützt sich ein Versahren, das Alter der Eier zu berechnen.

Legt man nämlich frisch gelegte, kalte Eier in eine 10% Kochsalzlösung (aus 30 Gramm trockenem Salz und 250 Gramm Wasser, specifisches Gewicht 1,073), so sinken die frischen Eier langsam zu Boden, da sie nur wenig schwerer wie diese Lösung sind. 3 Tage alte Eier schwimmen inmitten der Lösung und 8 Tage alte schwimmen obenauf. Je nach der weitern Verdünnung der Kochsalzlösung kann man daher wenigstens auf einige Wochen das Alter der Eier annähernd

berechnen, obgleich die Verdunstung in der ersten Zeit grösser ist, wie später.

O. Leppig (Pharmaz. Zeitschrift für Russland 1881, 172) hat gefunden, dass das Volumengewicht der frischen Hühnereier zwischen 1,0784 und 1,0042, im Durchschnitt 1,087 beträgt und sich täglich durchschnittlich um 1,75 Milligramm verringert. — Hiernach wären als frische Eier nur solche zu betrachten, deren specifisches Gewicht nicht unter 1,06 liegt, in welchem Falle sie nur 7—8 Tage alt sein würden.

Eier unter 1,05 räth er gar nicht zu kaufen, da diese mindestens 2-3 Wochen alt sind. Mit 1,025 specif. Gewicht sind die Eier bereits an der Grenze der Fäulniss angelangt.

Zur Bestimmung des specif. Gewichts bedarf es dann nur zweier Kochsalzlösungen von 1,020—1,025 und 1,05 specif. Gewicht. Alle auf letzteren Lösungen schwimmenden Eier sind mindestens unvortheilhaft zu kaufen, alle darin niedersinkenden als gut zu betrachten, alle auf den Kochsalzlösungen von 1,025 schwimmenden als faul oder bald faul zu verwerfen.

Zur längern Conservirung der Eier sind schon eine grosse Anzahl von Mitteln vorgeschlagen worden, die alle darauf hinausgehen, den Zutritt der Luft durch die poröse Schaale zu verhindern. Hierher gehört das Eintauchen in Wasserglas, geschmolzenes Wachs oder Butter, in Kalkbrei oder Kalkwasser, Bestreuen mit Gyps, Bestreichen mit Leinöl und dergl. mehr.

Alle diese Mittel dienen dem Zweck, wenn die Eier noch ganz frisch damit behandelt werden; aber meistens bekommen sie auch einen unangenehmen Beigeschmack oder die Mittel selbst sind zu zeitraubend und kostspielig.

Auch ist es nicht die Luft allein, welche dabei in Betracht kommt, sondern der Zustand der Eier selbst. Das Eiweiss, welches den Dotter umschliesst, wirkt allein schon bis zu einem gewissen Grade conservirend, und das Ei fault erst dann, wenn Dotter und Eiweiss gemischt sind, wie es durch den Transport geschieht, oder wenn die Dotter im Eiweiss untersinkt, die Schaale direkt berührt und so mit der äussern Luft in Berührung kommt.

Ein ganz einfaches, aber sehr gutes Mittel zum Conserviren der Eier, welches ich schon seit Jahren in meinem Haushalte anwende, ist das folgende:

Die frischen Eier werden in einer Kiste in je 3-4 Zoll dicke Lagen von Strohhäcksel oder trockne Kleie gestellt, doch so, dass kein Ei das andere berührt. Ist die Kiste voll, so kommen noch eine Schicht Häcksel und ein paar Bogen starkes Packpapier darauf, dann wird der Deckel aufgenagelt, die Kiste an einem trocknen Ort aufbewahrt und alle 3—4 Tage einmal umgekehrt. — Nimmt man Eier zum Gebrauch heraus, so muss der leere Raum wieder mit Häcksel ausgefüllt werden. Noch nach 8—9 Monaten finden sich keine faulen Eier vor.

Die jetzt so viel empfohlene Salicylsäure hat vor obiger Methode keinen Vortheil voraus, wohl aber den Nachtheil, dass sie theurer ist und dass jedes Ei auf einem Brett in ein besonderes Loch gesteckt werden muss.

Eierconserven kommen jetzt von Galizien und Bayern aus viel in den Handel. Es sind getrocknete Eidottern oder auch getrocknetes Eiweiss in Pulverform, welche sich in Wasser durch Schütteln fast ganz auflösen und dann als frisches Eigelb oder Eiweiss gebraucht werden.

Um aus dem getrockneten Eiweiss wieder solches von natürlicher Consistenz zu erhalten, löst man einen Theil des Pulvers in der sechsfachen Menge lauwarmen Wasser. Eigelb verreibt man mit gleichen Theilen Wasser, wobei man eine Emulsion von der Consistenz der Dotter erhält.

In der Weissgerberei werden jetzt viel solcher Eierconserven gebraucht (Fasseier) und zu diesem Zweck noch mit 4-5% Kochsalz vermischt. Man hat jedoch schon bemerkt, dass dieser Zusatz bis auf 12 und 15% erhöht worden ist, was bei dem hohen Preis der Waare sehr in Betracht kommt.

Eiernudeln des Handels haben meistens keine Spur von Eigelb, sondern werden nur mit Safran, Curcuma, Orleans oder Safransurrogat gelb gefärbt, doch soll auch schon Picrinsäure dazu genommen worden sein.

Da die Eidotter 30% Fett (Eieröl) enthält, so kann man dasselbe aus den gewogenen, ächten Eiernudeln mit Aether oder Benzin ausziehen und die Lösung auf einem Uhrglas verdunsten lassen. Da jedoch das zu den Nudeln verwendete Weizenmehl auch $1^{1/2}-2^{1/2}$ Fett enthält, so ist eine verhältnissmässige Menge vom Gesammtfett in Abzug zu bringen.

50 Gramm Eiernudeln (aus einer Masse von 1¹/₂ Pfund Mehl und 5 Eidottern) ergaben mir, nach Ausziehen mit Aether, 2,4 Gramm dickflüssiges Oel, nach Abzug von 1 Gramm Oel aus dem Mehl also 1,4 Gramm, was fast genau 30⁰/₀ des Dottergewichtes entspricht.

Digerirt man die künstlich gefärbten Eiernudeln mit Spiritus, so werden die Farbstoffe davon aufgenommen.

Aetzammon färbt die Lösung braunroth bei Curcuma, gar nicht bei den übrigen Farbstoffen; concentrirte Schwefelsäure blau: Orleans, violett: Safran; Cyankalium und Ammoniak, blutroth: Picrinsäure oder bei schwacher Rothfärbung: Safransurrogat.

Conditoreiwaaren.

So appetitlich diese gewöhnlich auch aussehen und so gut sie schmecken, so sind sie doch vielfältigen Verfälschungen unterworfen und verdanken oft ihr schönes Aussehen giftigen Farbstoffen.

Häufig wird dem Backwerk Gyps, Schwerspath oder Kreide zugemischt, um das Gewicht desselben zu erhöhen. So hat man erst vor Kurzem Zuckergebäck gefunden, welches mit 46% Specksteinpulver (*Talcum venet.*) vermischt war, ebenso auch Fruchtbonbons mit Specksteinpulver und gefärbt mit Fuchsin.

Zur Ansertigung des sogenannten Zuckergusses für Torten u. dergl. wird ein seines Mehl unter dem Namen «Puder» gebraucht, welches mit Gyps, Schwerspath und selbst mit Zinkweiss vermischt wird.

Nach Untersuchungen von Dr. Thompson enthalten auch die englischen Pfeffermünzzeltchen bis zu 200/0 Gyps.

Der Nachweiss dieser mineralischen Bestandtheile ist nach der bei Mehl und Brot angegebenen Methoden leicht zu leisten.

Wichtiger aber und oft schwieriger zu erkennen sind die Farbstoffe, mit welchen die Conditoreiwaaren gefarbt werden.

Dieselben zerfallen in drei Abtheilungen:

- I. Vegetabilische Farbstoffe, welche jetzt meistens in besondern Fabriken für die Zwecke der Zuckerbäckerei aus Abkochungen gewisser Vegetabilien so angefertigt werden, dass der Farbstoff derselben durch Alaun oder Zinnsalz gefällt wird und dann meistens in Teigform mit Gummi arabicum vermischt in den Handel kommt.
- 2. Metallfarben oder Malerfarben, von denen viele als giftig zu bezeichnen sind, da sie entweder Kupfer-, Blei-, Quecksilber-, Antimon-, Zink- oder Arsenverbindungen sind.
- 3. Organische Farbstoffe, namentlich Fuchsin, Rosanilin, Picrinsäure und Dinitrokressol.

Die vegetabilischen Farben, auch Lackfarben genannt, sind fast immer als unschädlich zu betrachten, doch gibt es auch grüne Lackfarben, welche Kupfer enthalten. Das deutsche Gesetz über gesundheitsschädliche Farben gestattet jedoch die mit Zinnsalz präparirten Farben nicht (vide folgendes Capitel).

Diese vegetabilischen Farben sind daran zu erkennen, dass sie alle durch *Chlor* gebleicht werden. Zu ihnen gesellen sich noch einige wenige Mineralfarben, so dass wir folgende Farben als unschädlich für Conditoreizwecke bezeichnen können:

für Blau: Indigo, Indigocarmin, Berlinerblau, Pariserblau, Saftblau, Ultramarin, Lackmus, Neublau und arsenfreies Anilblau;

für Roth: Cochenille, Carmin, Carminlack, Kugellack, Brasilienholzlack, Orseille, Fernambuck, Drachenblut; ferner die Säfte oder Auszüge von rothen Malven und Rüben, Klatschrosen, Berberitzen, Kermesbeeren, Sandelholz, Alkannawurzel. Kirschsaft:

für Gelb: Safran, Avignon-Gelbbeeren, persische Gelbbeeren, Wau, Quercitron, Curcuma, Gelbholz, Saflor, Ringelblumen und Safransurrogat;

für Weiss: Stärkemehl, feinstes Weizenmehl, gebrannte Magnesia, präparirte Austerschaalen (Kreide);

für Schwarz: Rebenschwarz, Frankfurter Schwarz, Tusche, ausgeglühter Russ;

für Grün: Gemische von vorstehenden gelben Farbstoffen mit Indigo oder Berlinerblau, Saftgrün, Spinatsaft, grüner Carmin, Anilingrün;

für Violett: Gemisch von Berlinerblau mit Carmin, Lackmus, Cochenille mit Kalkwasser oder Soda;

für Braun: Gebrannter Zucker, Zuckercouleur, Russtinctur, Umbra, Süssholzsaft, Nussschaalen, Chocolade;

ferner: ächtes Blattgold und ächtes Blattsilber, ächtes geriebenes Gold und Silber, Moussivgold, ächter (nicht bleihaltiger) Stanniol, Graphit.

Bei der chemischen Untersuchung der Conditoreiwaaren sucht man bei trockenem Gepäck etwas von dem farbigen Ueberzug abzukratzen oder man erweicht denselben mit wenig Wasser und lässt absetzen. Ist beides nicht thunlich, so äschert man einen Theil des Gebäckes ein, oder man zerstört die organischen Substanzen durch Kochen mit Salzsäure, unter Zusatz von etwas chlorsaurem Kali. Beim Nachweiss von Metallfarben genügt oft das directe Kochen des Gebäcks mit verdünnter Salpetersäure.

Gefärbte Zuckerwaaren zerstösst man und löst sie in Wasser auf. Ist man über den Farbstoff ganz im Unklaren, so theilt man das Material in drei Theile, behandelt den einen mit Chlor, welcher die vegetabilischen Farbstoffe zerstört, den zweiten kocht man mit verdünnter Salpetersäure, welcher die metallischen Farbstoffe auflöst, und den dritten Theil digerirt man mit Alkohol, welcher die organischen Farbstoffe aufnimmt.

In der salpetersauern Auflösung darf Schwefelwasserstoff und Schwefelammonium keine Färbung und keinen Niederschlag hervorrusen, ausgenommen bei Anwesenheit von Berliner oder Pariserblau, welche wegen ihres Eisengehaltes mit Schwefelammonium einen schwarzen Niederschlag und mit Ferridcyankalium einen blauen Niederschlag geben.

Jede anderweit erzeugte Färbung in der salpetersauren Lösung würde für ein giftiges Metall sprechen und wäre nach dem gewöhnlichen Gang der qualitativen Analyse weiter zu ermitteln.

Für den Nachweiss des Arseniks in Conditoreiwaaren empfiehlt sich die Bettendorf'sche und Fleck'sche Methode (vide «gesundheits-schädliche Farben»).

Unter den organischen Farbstoffen ist es besonders *Fuchsin* und *Rosanilin*, welche zum Rothfärben von Fruchtsäften, Gelées, Liqueuren und dergl. gebraucht werden; ferner *Dinitrokressol* (Seite 297) und seltner *Picrinsäure* (Seite 155) zum Gelbfärben.

Namentlich spielt in den Conditoreiläden und Selterswasser-Trinkhallen der Himbeersaft eine grosse Rolle, welcher häufig das reinste Kunstprodukt ist und nur aus Stärkesyrup besteht, der mit Himbeeräther parfümirt und mit Fuchsin, Cochenille, Malvenblüthen oder Klatschrosen roth gefärbt ist.

Das Fuchsin kann nach den bei Wein angegebenen Methoden gefunden werden, doch empfiehlt sich auch folgendes Verfahren zur Erkennung der einzelnen betreffenden Farbstoffe.

Wird eine gewogene Mischung von I Theil Himbeersyrup mit ¹/₂ Theil Salpetersäure innert 5 Minuten *gelb*, so hat man ein Kunstprodukt ohne ächten Saft vor sich, bleibt die Mischung aber länger roth, so ist der Saft ächt, aber nach ³/₄—I Stunde wird auch der ächte Saft gelb.

Eine zweite Probe Saft wird mit Amylalkohol geschüttelt. Bleibt dieser farblos, so ist weder Himbeersaft, noch Malven- oder Klatschrosenfarbstoff, noch Fuchsin darin, aber wahrscheinlich Cochenille.

Man setzt dann zu einer stark mit Wasser verdünnten Probe Himbeersaft Bleiessig, welcher bei Cochenille einen rothen, in ächtem Himbeersaft einen blauen Niederschlag gibt.

Hat sich dagegen der Amylalkohol roth gefärbt, so hebt man ihn nach der Klärung ab und schüttelt ihn mit Wasser. Bleibt er dabei roth, so ist Fuchsin zugegen, hat er aber den Farbstoff an das Wasser abgegeben, so setzt man etwas Salmiakgeist zu.

Eine blaurothe Färbung spricht für ächten Himbeersaft, eine grüne für Malven, eine gelbliche für Klatschrosen.

Wenn auch bei Mischungen von ächtem Saft mit den letztern Pflanzenfarbstoffen die Reactionen nicht mehr ganz scharf sind, so lässt sich doch *Fuchsin* und *Cochenille* ganz sicher von ächtem Himbeersaft unterscheiden.

Prof. Fleck in Dresden sagt in seinem mehr erwähnten Werke, Seite 180:

«Um sich davon zu überzeugen, ob Himbeersaft ächt oder nur eine Imitation sei, bietet die *Pectin*-Reaction ein sehr gutes Mittel. Aus ächtem Himbeersaft wird durch hinreichende Mengen Alkohol absolut. das *Pectin* als Gallerte, oft in Fäden auftretend, abgeschieden.»

Diess ist nicht ganz richtig, denn durch gut geleitete Gährung werden die *Pectinstoffe* ganz beseitigt und solcher filtrirter Himbeersaft bleibt beim Vermischen mit *Alkohol* ganz klar. Es müsste somit gerade der beste Himbeersaft als *Imitation* erklärt werden.

So wie die Fruchtsäste versalscht werden, so geschieht es auch mit den Fruchtgelées, welche häusig anstatt aus wirklichen Früchten, wie Aepsel, Birnen, Johannisbeeren, Ananas u. s. w. nur aus Rübengelée mit den betressenden Fruchtäthern erstellt werden.

Die Frage nach der Aechtheit solcher Gelées ist auf chemischem Wege nicht immer mit Sicherheit zu leisten, da die *Pectinstoffe* der einzelnen Früchte sich nicht von einander unterscheiden lassen und die geringen Mengen Fruchtäther, die darin enthalten sind, auch nicht immer zu bestimmen sind.

Der Nachweis künstlicher Farbstoffe in solchen Gelées lässt jedoch mit Wahrscheinlichkeit das Kunstprodukt vermuthen.

Digitized by Google

Schliesslich sei hier noch bemerkt, dass man schon häufig nach dem Genuss von Vanille-Eis eigenthümliche Krankheitserscheinungen beobachtet hat, welche man sich um so weniger erklären konnte, als weder die dazu gebrauchten Substanzen, noch die Gefässe irgend etwas Fehlerhaftes enthielten.

Nach neuern Beobachtungen sollen diese Krankheitserscheinungen daher rühren, dass die Vanilleschooten mit Acajouöl bestrichen werden, um sie glänzender zu machen.

Ueber die gefärbten, gesundheitsschädlichen Papiere, welche häufig zum Einwickeln der Conditoreiwaaren gebraucht werden, siehe das folgende Kapitel: «Gesundheitsschädliche Farben».

Anhang.

Untersuchung hausräthlicher Gegenstände in Bezug auf gesundheitsschädliche Stoffe.

Gesundheitsschädliche Farben

auf Tapeten, Papieren, Kleiderstoffen, Spielwaaren u. dergl.

Bei den « Conditoreiwaaren» haben wir bereits gesehen, dass zu deren Verzierung häufig gesundheitsschädliche Farben verwendet werden.

Noch mehr ist dies aber mit oben genannten Gebrauchsgegenständen der Fall, und schon lange ist es bekannt, dass eine der schönsten, aber auch gistigsten grünen Farben, das Schweinfurtergrün, zum Bemalen von Tapeten, Fensterrouleaux, Ballkleidern, Lampenschirmen, Blumentopsgittern u. dergl. vielsach verwendet wird.

Die neuere organische Chemie hat uns aber auch mit andern Farbstoffen bekannt gemacht, die ebenso schädlich wirken können wie das Schweinfurtergrün, weil sie auch viel Arsenik enthalten und deshalb noch gesundheitschädlicher werden können, weil man keine Ahnung von der Gefahr hat, da sie nicht grün sind.

Es betrifft dies namentlich die rothen und blauen Anilinfarben, welche gleichfalls zum Färben von Papieren, Tapeten, Bekleidungsgegenständen aller Art, künstlichen Blumen u. s. w. dienen und meistens nur aus den arsenhaltigen Rückständen der Anilinfabrikation bestehen. Namentlich sind es rothe und graue Tapeten, sowie die rothbraunen Sammttapeten (pompejianisches Roth), welche stark arsenhaltig sind.

Das Schlimmste bei einer chronischen Arsenikvergiftung ist die schleichende Wirkung derselben. Grosse Mattigkeit, gedrückte Gemüthsstimmung, Kopfschmerzen, Schlaflosigkeit oder betäubender Schlaf, Trockenkeit in der Kehle, Uebelkeit und Abnahme der Kräfte treten ein, ohne dass man die Ursache davon auffinden könnte, namentlich in Zimmern, die keine grünen Tapeten mehr haben, weil man die frühern mit anderer Tapete überzogen hat.

Das vorübergehende Tragen von arsenikhaltigen Ballkleidern, künstlichen Blumen u. dergl. ruft gewöhnlich Ausschläge an den Hauttheilen hervor, die damit in Berührung kamen, ferner Augenentzündungen und oft auch Leibschmerzen.

Zum Färben von Papieren und Düten, welche zum Einwickeln und Aufbewahren von Nahrungsmitteln, namentlich Conditoreiwaaren, Cichorienkaffee u. dergl., dienen, werden oft Bleipräparate, wie Chromblei, Mennige, Bleioxyd, gebraucht; dieselben Farbstoffe finden wir auch in rothen, gelben, grünen Oblaten, die selbst bei Erwachsenen gesundheitsschädliche Folgen hervorrusen, wenn sie eine grössere Anzahl davon im Munde anseuchten, um Briese damit zu siegeln.

Wir finden ferner schwarze Seide mit Bleizucker beschwert, um das Gewicht der Seide zu vermehren, gelbgefärbte Seide mit Picrinsäure und schön grüngefärbte Seidenstoffe mit Picrinsäure und Berlinerblau gefärbt.

Auf den Kinderspielwaaren und in den Farbkästen begegnen wir allen möglichen giftigen Farbstoffen, die freilich meistens durch das schöne Aussehen imponiren, aber auch leicht von den Kindern abgeleckt werden. In den Farbkästen spielen Chromblei und Gummigutti als gelbe Farben die Hauptrolle. Auch die vulkanisirten und mit Zinkoxyd imprägnirten Spielwaaren können entweder durch die aufgetragenen Farben oder durch das Zinkoxyd zu gesundheitsschädlichen Folgen Anlass geben, wie Beispiele beweisen.

So erzählt Prof. Tollens, dass er viele Gummispielwaaren untersucht habe (Thiere, Puppen, Bälle), welche selbst bis zu 60 % Zink-oxyd enthielten.

Oblgleich man glauben sollte, dass das Zinkoxyd so fest mit dem weichen Gummi verbunden sei, dass es sich nicht auflösen könne, so treten doch bei solchen Spielsachen Fälle ein, die man nicht voraussieht.

So war Prof. Tollens dadurch auf das Zinkoxyd aufmerksam geworden, dass eine damit imprägnirte Puppe in Essig gelegt worden war, welcher das Zinkoxyd aufgelöst und die Puppe mit essigsaurem Zinkoxyd inkrustirt hatte.

Die vielsache Verwendung der giftigen Farbstoffe hat schon früher in den verschiedenen Staaten zu mehr oder weniger speciellen Vorschriften zu deren Gebrauch gesührt. Dieselben weichen jedoch unter einander vielsach ab, oder berücksichtigen auch theilweise die neuern organischen Farbstoffe nicht, so dass in dem einen Lande diese oder jene Farbe als giftig, im andern als nicht giftig bezeichnet wird.

Ein allgemeines Verbot der Darstellung giftiger Farben ist aber auch nicht ausführbar, weil dadurch die Farbenindustrie schwer geschädigt und einzelne Zweige derselben, wie z. B. die Tapetenfabrikation, die Färberei u. dergl. geradezu ruinirt würden.

Es ist daher zu begrüssen, dass in Deutschland in diesem Jahre ein Gesetz in Krast getreten ist, welches die Verwendung gistiger Farben genau regulirt.

Dasselbe lautet im Auszug:

- § 1. Gistige Farben dürsen zur Herstellung von Nahrungs- und Genussmitteln, welche zum Verkause bestimmt sind, nicht verwendet werden. Gistige Farben sind alle diejenigen Farbstoffe und Zubereitungen, welche Antimon, Arsenik, Barium, Blei, Chrom, Cadmium, Kupser, Quecksilber, Zink, Zinn, Gummigutt oder Pikrinsäure enthalten. Ausgenommen bleiben jedoch: Schwerspath, reines Chromoxyd, Zinnober (als unlöslich selbst in starken Säuren).
- § 2. Die Aufbewahrung und Verpackung von zum Verkause bestimmten Nahrungs- und Genussmitteln in *Umhüllungen*, welche mit gistigen Farben gesärbt sind, sowie in *Gefässen*, welche unter Verwendung gistiger Farbe derart hergestellt sind, dass ein Uebergang des Giststoffes in den Inhalt des Gesässes stattsinden kann, ist verboten.
- § 3. Die Verwendung der im § 1 verzeichneten gistigen Farben, mit Ausnahme von Zinkweiss und Chromgelb, in Firniss oder Oelsarbe zur Herstellung von Spielwaaren ist verboten.
- § 4. Die Verwendung der mit Arsenik dargestellten Farben zur Herstellung von Tapeten, ingleichen der mit Arsenik hergestellten Kupferfarben und der solche Farben enthaltenden Stoffe zur Herstellung von Bekleidungsgegenständen ist verboten.
- § 5. Das gewerbsmässige Verkaufen und Feilhalten von Nahrungsund Genussmitteln, welche den Vorschriften der §§ 1, 2 zuwider hergestellt, aufbewahrt oder verpackt sind, sowie von Spielwaaren, Tapeten und Bekleidungsgegenständen, welche den Vorschriften der §§ 3 und 4 zuwider hergestellt sind, ist verboten.

Aus der Denkschrift, welche die Vorlage des Gesetzes begleitete, heben wir hier folgende Paragraphen als maassgebend hervor:

Zu § 3. Die Verwendung giftiger Farben zur Herstellung von Spielwaaren ist nahezu ebenso gefährlich wie diejenige zur Herstellung von Nahrungs- und Genussmitteln.

Die Verordnung verbietet daher auch hier die Benutzung der sämmtlichen in § 1 aufgeführten Farben. Ausgenommen sind nur Zinkweiss und Chromgelb (chromsaures Bleioxyd) in Firniss oder Oelfarbe, da diese Art der Verwendung den besagten Farben den Charakter der Giftigkeit so gut wie vollständig benimmt, indem dieselben ihre Löslichkeit in den Körperflüssigkeiten einbüssen.

Zu § 4. Laut § 4 sollen Tapeten und Bekleidungsgegenstände nur dann beanstandet werden, wenn dieselben mit Hülfe von mit Arsenik dargestellten Farben gefärbt sind. Nur von diesen Farben ist hier eine wirkliche Gefährdung der Gesundheit zu erwarten.

Die Tapetenfabrikation würde so gut wie lahm gelegt werden, wenn man die zahlreichen sonstigen giftigen Wandfarben ausschliessen wollte, welche, an der Tapete verwendet, indifferent erscheinen. Auch die bei der Herstellung von Bekleidungsgegenständen benutzten sonstigen giftigen Farben (Chromgelb etc.) sind, in Beizen, im Druck oder in der Faser erzeugt, sanitär als bedeutungslos anzusehen.

Was insbesondere die Arsenikfarben betrifft, so ist die Verwendung derselben bei der Herstellung von Tapeten allgemein zu untersagen, soweit es der gegenwärtige Stand der Fabrikation und der Technik nur irgend gestattet. Dagegen ist es durch sanitäre Rücksichten nicht geboten, alle derartigen Färbemittel bei der Herstellung von Bekleidungsgegenständen und zugehörigen Verzierungssachen auszuschliessen. Nach dieser Richtung kommen vorzugsweise die allgemein verwendeten Anilinfarben und die giftigen Beizmittel der Färberei, Druckerei und Appretur der Gewebe in Betracht; dieselben enthalten meist geringe Mengen von Arsenik, welche bei der grossen Empfindlichkeit seiner chemischen Reaction auch stets leicht nachzuweisen sind. Die Anilinfarben können aber bei der gewöhnlichen Bereitungsmethode in arsenfreier Beschaffenheit nicht geliefert werden, während die arsenigsauern Verbindungen der Thonerde und des Eisenoxyduls neben der essigsauren Thonerde neuerdings in steigendem Maasse zur Fixirung der Farben auf Geweben als Zusatz zur eigentlichen Appreturmasse verwendet werden. In ihrem, der Thier- und Pflanzenfaser fest adhärirenden, unlöslichen Zustande erscheinen die geringfügigen Arsenmengen dieser Verbindungen nicht geeignet, auf die menschliche Gesundheit schädlicher einzuwirken, als die zahlreichen bereits oben als ungefährlich bezeichneten giftigen Beizen, welche beispielsweise in den verschiedenen Chlorverbindungen des Zinns in der Leinen- und Seidenfärberei, besonders aber in der Baumwollen- und Wollenfarberei von einer wichtigen und fast unentbehrlichen Bedeutung sind.

Bei Abwägung der gewerblichen Interessen einerseits, der Wohlfahrtsinteressen und materiellen Bedürsnisse der unbemittelten Bevölkerung, welche vorwiegend anilingesärbte und gedruckte Kleiderstoffe verbraucht, anderseits, dürste die Beschränkung des Verbots auf die mit Arsenik dargestellten Kupferfarben, also auf Schweinfurter und Scheelsches Grün, alles Wesentliche in Beziehung auf die wirklich schädlichen Bekleidungsgegenstände, namentlich auch die leichten Ballkleider, die künstlichen Blätter und Blumen, ausreichend treffen.

Dieses Gesetz bietet dem untersuchenden Chemiker grosse Erleichterungen bei Beantwortung der oft gestellten Frage «sind gesundheitsschädliche Farben, namentlich Arsenik in diesem oder jenem Stoff enthalten?»

Bisher musste man gewissenhaft die gefundene minimste Spur von Arsenik im Bericht angeben, selbst wenn sie nur als Verunreinigung einer andern Erdfarbe zu betrachten war, und in Folge dessen entstanden Reclamationen zwischen Käufern und Verkäufern, wenn auch der Chemiker die Unschädlichkeit solcher Spuren Arsenik betont hatte.

Bei Beantwortung der Frage, ob Arsenik in diesem oder jenem Object vorhanden sei, handelt es sich übrigens nicht allein um den Nachweis des Giftstoffes, sondern auch um seine Verbindungsform, z. B. ob mit oder ohne Kupfer, ferner um die Menge desselben, die Art und Weise, wie er auf dem Object befestigt ist, und zu welchen Zwecken dasselbe dienen soll.

Es können selbst stark giftige Farben, wie z. B. Schweinfurtergrün, auf trockenen Wänden mit Oelfarbe überzogen, nicht gesundheitsschädlich sein, während dasselbe Grün in viel kleinerer Menge durch Verstaubung auf einem Ballkleid gesundheitsschädliche Folgen hervorrufen kann.

Es ist deshalb Pflicht des Chemikers, bei solchen Aufträgen sich möglich genau Auskunft über die Verwendung der betreffenden Objecte zu verschaffen, denn nur dadurch wird er erst in Stand gesetzt, die Frage über die Gesundheitsschädlichkeit *richtig* zu beantworten.

Die Untersuchung obiger Gebrauchsgegenstände betrifft gewöhnlich 2 Fragen:

- 1. den Nachweis von Arsenik und namentlich von Schweinfurtergrün und Scheel schem Grün in Tapeten, Papieren, Bekleidungsgegenständen und andern grüngefärbten Objecten;
- 2. den Nachweis von metallischen Giften auf Spielwaaren, Obladen, Farbkästchen u. dergl.

Prüfung der Tapeten, Papiere u. s. w. auf gesundheitsschädliche Farben.

In den meisten Fällen sind die Farben auf den Tapeten mit Leim, Dextrin oder Stärkekleister befestigt und lassen sich durch Abschaben oder Reiben mit Fliesspapier mehr oder weniger leicht vom Papier abscheiden. Ist ersteres der Fall, so ist auch das Verstauben des Farbstoffes eher ermöglicht und die Gefahr gesundheitschädlicher Folgen um so grösser.

Lassen sich die Farben nicht abreiben, so weicht man ein Stück Tapete in mit Salzsäure angesäuertem Wasser auf und sammelt die erweichten Farben, oder man kocht ein Stückchen Tapete mit Salzsäure und chlorsaurem Kali, um das Papier zu zerstören. In vielen Fällen kann man aber auch die in Stückchen zerschnittenen Theile der Tapete direct verwenden.

Man kann sich oft schon ein Urtheil über die einzelnen Farben verschaffen durch Betupfen derselben auf der Tapete mit Salzsäure oder Aetznatron und Ammoniak.

So wird z. B. blauer und grüner Ultramarin durch Betupfen mit gewöhnlicher Salzsäure entfärbt unter Entwickelung von Schwefelwasserstoff, während Aetznatron ohne Einwirkung bleibt.

Grüne Kupferfarben werden durch Zusatz von Ammoniak zur salzsauren Lösung tiefblau gefärbt.

Berliner- und Pariserblau werden durch Salzsäure grün und schliesslich gelb, durch Aetznatron entfärbt; Chromgelb durch Aetznatron orange. (Näheres darüber siehe in Bolleys «Handbuch der technischen Untersuchungen».)

a) Vorprüfungen auf Arsen.

1. Man zünde ein Stückchen von Papier oder Gewebe an, lösche die Flamme bald wieder aus und rieche an dem noch glimmenden Theil.

Ist Arsenik darin, so wird sich sofort ein deutlicher, knoblauchartiger Geruch entwickeln.

Hierbei ist jedoch zu beachten, dass manche geringe Papiersorten an und für sich einen ähnlichen unangenehmen Geruch entwickeln. Es kann also diese Vorprobe nur insofern zu einem richtigen Schluss berechtigen, als kein unangenehmer Geruch für die Abwesenheit von Arsen spricht.

Reductionsröhrchen.

2. Handelt es sich nur um die Frage, ob der Stoff mit Schweinfurtergrün gefärbt ist, so übergiesst man etwas vom zerschnittenen Stoff mit Salmiakgeist, welcher sich blau färben wird. Einige Tropfen dieser blauen Lösung schüttet man auf ein Stück weisses Filtrirpapier und lässt den Salmiakgeist an der Luft wieder verdunsten. Bei Gegenwart von Schweinfurtergrün bleibt auf dem Papier ein schmutzig-gelber Fleck zurück,

b) Chemische Untersuchungen.

1. Nach Bettendorf.

Ein Stückchen Stoff von 2—3 Quadratzoll Grösse wird zerschnitten in ein Kochfläschchen gebracht und mit soviel reiner, concentrirter, 25—30 procentiger Salzsäure übergossen, dass sie noch etwas über den damit getränkten Stoff steht. Das Gemisch wird fast bis zum Kochen erhitzt und filtrirt.

Zum Filtrat setzt man eine kleine Messerspitze voll Zinnchlorür (Stannum chloratum), welches anfänglich die Flüssigkeit trübt, sich aber beim Erwärmen klar löst. Nun erhitzt man bis zum Kochen und lässt 2—3 mal aufwallen.

Ist Arsen in der Farbe, so trübt und bräunt sich die Flüssigkeit und es bilden sich braune Flocken, welche sich beim Stehenlassen als dunkelbraunes krystallinisches Pulver (metallisches Arsen) abscheiden.

Vermischt man die Lösung mit etwas verdünnter Salzsäure, so geht die Abscheidung noch schneller vor sich und selbst die geringsten Spuren Arsen werden allmälig gefällt, so dass die Lösung fast farblos wird.

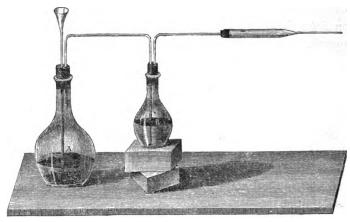
Kein anderes Metall, welches hier in Betracht kommen kann, gibt ein solches braunes krystallinisches Pulver.

Wirst man übrigens ein wenig vom ausgewaschenen und getrockneten Pulver auf eine glühende Kohle, so entwickelt sich der charakteristische Knoblauchgeruch.

Bringt man ein anderes Theilchen des Pulvers in ein zur engen Spitze ausgezogenes Reductionsröhrchen nach beistehender Form und erhitzt das Pulver mit der Weingeistflamme, so erhält man am kältern Theil der Glasröhre einen Arsenspiegel.



Die geringsten Spuren von Arsen findet man ferner, wenn man einen Theil des zu untersuchenden Gegenstandes in einen kleinen Marsh'schen Apparat bringt. Ueber die dabei zu beobachtenden Vorsichtsmassregeln siehe sub 2.



Marsh'scher Apparat.

2. Nach Prof. Fleck. (Repertor. der analyt. Chemie, Nr. 2, 1883.)

Prof. Fleck hat gefunden, dass die 25 procentige chemisch reine Schwefelsäure in den meisten Fällen hinreicht, nicht nur die meisten Farben- und Arsenikverbindungen, sondern auch die animalische oder vegetabilische Fasersubstanz bei 18—24 stündiger Einwirkung und einer Temperatur von 50–60° C. derart aufzuschliessen, dass ein Verbleiben von Arsenik in denselben unmöglich ist.

Sollten jedoch ausnahmsweise noch Farbenreste auf dem Object zu erkennen sein, so genügt ein Zusatz von 3—5 Gramm reiner Salpetersäure von 1,24 specifischem Gewicht auf 100 Gramm 25 procentiger Schwefelsäure, um bei obiger Temperatur und Digestionsdauer die Zersetzung und Lösung der Farben, sowie die Aufschliessung des Faserstoffes vollständig durchzuführen und die Lösung alles Arseniks sicher zu stellen.

Vor Aussührung der analytischen Untersuchung prüst man nun zunächst 200 Gramm der 25prozentigen Schweselsäure mit 10 Gramm granulirtem Zink, unter Beisügung eines Stückchens Platinblech, und in einem anderen Versuche 20 Gramm Salpetersäure, nach vorheriger Verdunstung mittels 100 Gramm reiner Schweselsäure, im *Marsh*'schen

Apparate und hat diese Reagenzien als relativ rein zu beurtheilen, wenn, bei einem Gasstrome von höchstens 200 Kubikcentimeter in drei Minuten bei Zimmertemperatur und während einer halbstündigen Gasentwickelung, in einem schwer schmelzbaren Glasrohre von 2 Millimeter Durchmesser, bei gleichlangem Glühen desselben ein Arsenikspiegel nicht zum Vorschein kommt.

Hat man sich auf diese Weise von der relativen Reinheit der anzuwendenden Reagenzien überzeugt, so exponirt man nun die Objecte in der oben geschilderten Weise dem Einflusse von 50—100 Gramm der geprüften Schwefelsäure, filtrirt nach 18- bis 24stündiger Digestion von den unlöslich gebliebenen Gewebeelementen ab, wäscht letztere gut aus und verdampft, sobald gleichzeitig Salpetersäuse Anwendung erfahren hatte, sonst nicht, die Lösungen in einer Porzellanschale bis zur völligen Verflüchtigung der letzteren und bringt nun das Volumen der Flüssigkeit auf 200 CC.

Gleichzeitig bereitet man sich dem Marsh'schen Apparat entsprechend vor, indem man 10 Gramm Zink, welches, wie vorher geschildert geprüft, mit 20 CC. der erkalteten Farblösung von den Objecten übergiesst und nun das Gas, unter Einhaltung von Vorsichtsmassregeln zur Verhütung von Knallgasentzündungen, durch das an einer Stelle glühend gemachte Glasrohr leitet. Tritt nach halbstündiger Gasentwickelung (1 Liter Gas in 15 Minuten) ein Arsenikspiegel auf, so verwendet man von der sauren Farbstofflösung den Rest von 180 CC. zur quantitativen Bestimmung des Giftes.

War aber ein Arsenspiegel nicht zu beobachten, so fügt man weitere 20 CC. der Flüssigkeit zu dem Apparate und wiederholt dies von halber zu halber Stunde, bis entweder ein Arsenspiegel sichtbar wird, oder bis successive alle Flüssigkeit verbraucht und hierdurch deren Reinheit von Arsenikgehalt festgestellt ist. Aus den Ergebnissen dieser qualitativen Prüfungsmethode geht von selbst hervor, ob es dem Chemiker möglich ist, aus den verbleibenden Flüssigkeitsresten noch eine quantitative Arsenikbestimmung durchzuführen. In der Regel wird man, nachdem 100 CC. der Versuchsflüssigkeit verbraucht worden und hierbei endlich bei eingehaltener nahezu gleicher Stromstärke ein nur sehr schwacher Arsenikspiegel zum Vorschein kommt, von einer Mengenbestimmung des Arseniks Abstand nehmen müssen, denn es handelt sich dann nur um zehntel Milligramm des letztern, deren Feststellung sehr zweiselhaft, fast unmöglich wird. Tritt aber nach Zusatz der ersten 20 bis 30 CC. ein lebhafterer Gasstrom und im glühenden Glasrohr ein deutlicher Arsenspiegel innerhalb der ersten 10 Minuten auf, so ist man berechtigt, auf eine Durchführung der Mengenbestimmung des Arseniks in der Restflüssigkeit rechnen zu dürfen und man verfährt dann so, dass man dieselbe mit Schwefelwasserstoffgas sättigt und den nach wiederholter Erwärmung und Gaseinleitung entstehenden Niederschlag auf einem Filter sammelt.

Letzterer wird an der Luft getrocknet, sodann mit Alkohol befeuchtet und mit Schwefelkohlenstoff gut ausgewaschen, um anhängenden Schwefel zu entfernen, hierauf mit Ammoniakflüssigkeit gelöst, wiederum mit reiner Schwefelsäure ausgefällt und auf einem gewogenen Filter gesammelt und gewogen. Es resultirt gewöhnlich ein etwas höherer Werth, als er dem wirklichen Arsengehalte entspricht, aber diese Fehlerquelle wird um so geringer, je leichter sich die Farbstoffe aus den Versuchsobjecten lösten und je weniger von den letztern dadurch in Lösung gingen.

Hat man grössere Mengen, also mehr als 5 Milligramm Schwefelarsenik erhalten, so ist es thunlich, dieselben nochmals mittels Salpetersäure zu oxydiren und als Arseniksäure gewichts- oder massanalytisch zu bestimmen.

Schliesslich wollen wir noch notiren, dass sich bei arsenikhaltigen Tapeten häufig ein auffallender Geruch im Zimmer bemerkbar macht, der von Arsenwasserstoff herrührt, welcher durch Zersetzung des Arsens auf feuchten Wänden entstanden ist.

Anderseits entsteht aber auch häufig ein fauliger, langandauernder Geruch in frisch tapezirten Räumen, welcher von blauem oder grünem *Ultramarin* herrührt, der durch sauer gewordenen Stärkekleister zersetzt wird und *Schwefelwasserstoffgas* entwickelt.

Auf französischen Tarlatans finden sich jetzt oft schöne grüne Farben eingefärbt, welche keinen Arsenik, sondern Chromblei und Berlinerblau oder Nikeloxydulhydrat enthalten, nicht abstauben und deshalb als nicht gesundheitsschädlich betrachtet werden können. Sollten sich in denselben Spuren von Arsen, aber kein Kupfer zeigen, so kann die Farbe nicht als Schweinfurtergrün erklärt, sondern nur als mit Arsen verunreinigt betrachtet werden.

Der Nachweis der mineralischen Giftfarben ist meistens nicht schwierig und erfolgt nach den Regeln der chemischen Analyse, nach-

dem ein Theil des Farbstoffes durch directes Abschaben oder durch direkte Behandlung des Objectes mit verdünnter Salpetersäure aufgelöst worden ist.

Bei den geringern Spielwaaren sind die Farben gewöhnlich mit Leim aufgetragen, der sich durch heisses Wasser auflösen lässt. Bei den feinern Spielwaaren von Holz und Eisenblech sind sie mit Leinölfirniss aufgetragen und schliesslich mit einem Harzlack überzogen, welcher sich durch Aether oder Aetheralkohol entfernen lässt. Hat man Stoffe zu untersuchen, welche mit verschiedenen Farben gefärbt sind, so werden die einzelnen Farben besonders ausgeschnitten und jede für sich untersucht.

Organische Farbstoffe, namentlich Theerfarbstoffe, kommen oft auf künstlichen Blumen, auf wollenen Garnen, oder auf Leder vor. Man will bemerkt haben, dass die damit gefärbten Bekleidungsgegenstände (Strümpfe, Unterleibchen, Manchetten, Hutfutter u. s. w.) Entzündungen der Haut und Pusteln hervorgerufen haben, die einem Arsengehalt des Farbstoffes zugeschrieben wurden.

Da jedoch neuester Zeit kein Arsenik mehr zu diesen Farbstoffen genommen wird, oder nur in sehr geringen Mengen, trotzdem aber solche Entzündungen noch vorkommen, so mussen dieselben wohl einer Zersetzung des Anilinfarbstoffes durch die Feuchtigkeit der Haut zugeschrieben werden.

Durch Digestion eines Stückchen Gewebes mit Alkohol oder Amylalkohol lassen sich diese Farbstoffe leicht ablösen und erkennen.

Färbt sich der *Alkohol* dabei roth, violett oder blauviolett, so ist die Farbe verdächtig und dann anzurathen, dass das Gewebe nicht auf der blossen Haut getragen werde.

Der Nachweis von *Picrinsäure* in grünen und gelben Seidenstoffen geschieht durch Extraction mit *Aether* und Verdunstung der Lösung. Umständlicher ist das *Gummigutt* nachzuweisen, welches sich als schöne gelbe Farbe meistens in Tuschkästen findet.

Die betreffende Farbe wird mit Alkohol von 98% wiederholt ausgezogen und die vereinigten Auszüge auf dem Wasserbad verdampft. Der Rückstand wird mit Chloroform, Aether oder Schwefelkohlenstoff digerirt und der Auszug alsdann verdunstet, wobei das Guttiharz als eine gelbrothe Masse, beim Zerreiben als gelbes Pulver zurückbleibt.

Kocht man das Harz mit Sodalösung, so löst es sich mit gelbrother oder hyacinthrother Farbe und wird durch Ueberschuss von verdünnter Schwefelsäure als schön gelbe Masse wieder gefällt.

Kocht man die gelbe, mit Säure versetzte Flüssigkeit, so schmilzt der Niederschlag zu einem gelben, auf der Flüssigkeit schwimmenden Kuchen, den man auf dem Wasserbad trocknet und wägt. Da der Harzgehalt des *Gummigutt* durchschnittlich 63 % beträgt, so kann man auf diese Weise den Farbstoff quantitativ bestimmen.

Sagen wir am Schlusse dieses Capitels offen und ehrlich, dass bei Begutachtung der gesundheitsschädlichen Farben häufig von Chemikern gesündigt und Uebertreibungen der Gefährlichkeit stattgefunden haben, die sich weder in wissenschaftlicher, noch technischer Beziehung rechtfertigen lassen. Möge daher jeder Chemiker nicht blos den Giftstoff als solchen, sondern auch die Menge desselben, die Art seiner Befestigung auf dem Object und die Verwendung desselben wohl in Betracht ziehen, ehe er sein Gutachten abgibt, möge er aber auch bei der Allgegenwart des Arsens in Spuren nie vergessen, dass es oft viel leichter ist, solchen zu finden, als nicht zu finden!



Das Küchengeschirr

und metallene Gebrauchsgegenstände für Nahrungs- & Genussmittel.

Um unserm Körper die Nahrungsmittel in gesunder Form zuzuführen, genügt es nicht allein, dass dieselben unverfälscht sind, es müssen auch die Geschirre, in welchen sie zubereitet oder aufbewahrt werden, keinen Anlass zu Verunreinigungen oder Vergiftungen geben.

Leider wird aber in vielen Haushaltungen in dieser Beziehung vielfach gesündigt und manche gute Speise durch schlechte Kochgeschirre oder schlechte Aufbewahrung verdorben.

Vor einigen Jahren hat *Dr. Widtmann* in *Brüssel* den guten Gedanken gehabt, eine kleine Ausstellung zu veranstalten, die nur gebrauchte und theilweise zerfressene Kaffeekannen und Milchtöpfe mit Bleiglasur, Zinktrichter, Bleilöffel und dergl. enthielt, welche recht deutlich die Gefährlichkeit solcher Geschirre vor Augen führte.

Die Gefässe zum Kochen oder Aufbewahren von Speisen und Getränken, welche hier in Betracht kommen können, bestehen entweder aus Thon (irdene), oder aus Metall (Eisen, Nickel, Zinn, Zink, Blei, Kupfer, Messing, Neusilber oder Silber). Als gesundheitsschädliche Metalle sind besonders *Blei, Zink* und *Kupfer* zu betrachten.

In den einzelnen Staaten bestehen meistens Verordnungen über die Verwendung der Metalllegirungen bei der Herstellung dieser Gebrauchsgegenstände; da dieselben aber vielfach von einander abweichen, so ist ein Gesetz für das ganze deutsche Reich erlassen worden, dessen einzelne Bestimmungen wir bei den betreffenden Metallen anführen werden.

1. Irdene Geschirre.

Die Glasur, welche diese Geschirre stets bekommen, um sie undurchdringlich und weniger zerbrechlich zu machen, hat schon häufig

21

Anlass zu Erkrankungen gegeben, da ein nothwendiger Hauptbestandtheil derselben, *Bleioxyd* (Bleiglätte), entweder in zu grosser Menge zugesetzt wurde, oder beim Einbrennen der Glasur wegen zu geringer Hitze nicht innig genug mit den übrigen Bestandtheilen, Thonerde und Kieselerde, geschmolzen, d. h. verglast wurde.

Werden nun saure oder fettige Speisen in solchen schlecht glasirten Gefässen gekocht oder auch nur längere Zeit aufbewahrt, so löst sich mehr oder weniger vom Bleioxyd auf und geht in die Speisen über, die dadurch vergiftet werden und die Gesundheit allmälig untergraben.

Um sich möglichst vor schlecht gebrannten, irdenen Kochgeschirren zu schützen, beobachte man vorerst die Vorsicht, keine Gefässe zu kaufen, die beim Anklopfen mit dem Finger einen dumpfen Klang geben, oder eine mangelhafte, rauhe, körnige, blasige oder rissige Glasur haben.

Die Farbe der Glasur kommt dabei nicht in Betracht, da dieselbe durch verschiedene Stoffe braun, grün, gelb u. s. w. gemacht werden kann.

Ferner erkennt man eine schlecht eingebrannte Glasur daran, dass man auf derselben einen Tropfen starken Essig stehen lässt und in denselben ein kleines Stückeken metallisches Zink legt. Bei schlecht eingebrannter Glasur wird sich das Zink bald mit einem grauen, krystallinischen Ueberzug von reducirtem Blei umgeben.

Noch einfacher ist es, wenn man einige Tropfen verdünnte Schwefelsäure auf der Glasur stehen lässt, die dadurch milchig wird von schwefelsaurem Bleioxyd, auf weisser Glasur bringt man dann einen Tropfen Schwefelwasserstoffwasser dazu, wodurch das schwefelsaure Bleioxyd schwarz wird.

Eine genauere Prüfung führt man auf folgende Weise aus:

Das zu untersuchende Gefäss wird mit gleichen Theilen Essig und Wasser sur Hälfte gefüllt, oder auch auf 100 Theile Wasser 4 Theile Essigsäure, auf jedes Liter Flüssigkeit ein Esslöffel voll Kochsalz zugesetzt und der Inhalt 1/2 Stunde lang gekocht.

Nach dem Erkalten desselben prüft man einen Theil davon mit gleichem Volumen starkem Schwefelwasserstoffwasser. Eine bräunliche Färbung oder ein schwarzer Niederschlag zeigt Blei an.

Wird dieses Abkochen mit einer neuen Portion verdünntem Essig wiederholt (nachdem das Gefäss ganz geleert und mit Wasser gut ausgespült worden war) und es entsteht abermals eine Färbung oder ein Niederschlag, so ist das Geschirr als gesundheitsschädlich zu betrachten und darf nicht weiter gebraucht werden.

Hierbei ist aber zu beachten, dass man zum zweiten Abkochen etwas weniger verdünnten Essig nehmen muss als das erste Mal, damit nicht neue Theile der Glasur damit in Berührung kommen, die natürlich immer wieder einen Bleiniederschlag ergeben würden.

Entsteht mit Schwefelwasserstoff zum zweiten Male keine Färbung mehr, so kann das Gefäss ferner benutzt werden, es muss aber vorerst mit obiger Mischung bis zum Rande gefüllt, entweder ausgekocht oder einige Tage lang stehen gelassen werden.

§ 6 des Gesetzes für das deutsche Reich lautet: Die Herstellung von Ess-, Trink- und Kochgeschirren mit Email oder Glasur, welche bei halbstündigem Kochen mit einem in 100 Gewichtstheilen vier Gewichtstheile Essigsäure enthaltenden Essig an den letztern Blei abgeben, ist verboten. Ebensowenig dürfen derartige emaillirte oder glasirte Gefässe zur Herstellung, Aufbewahrung oder Verpackung von zum Verkauf bestimmten Nahrungs- und Genussmitteln verwendet werden.

2. Eiserne und Nickelgeschirre.

Erstere sind an und für sich ganz unschädlich, ertheilen aber gerne den darin gekochten Speisen eine schwärzliche Farbe. Aus diesem Grunde werden sie entweder versinnt oder emaillirt, d. h. mit einer Glasur versehen, die aus Zinnoxyd, Kieselerde, Thon, Feldspath und Borax zusammengeschmolzen wird. Diese Glasur ist ganz giftfrei und das mit ihr emaillirte Geschirr heisst daher Gesundheitsgeschirr.

Oft wird aber auch *Bleioxyd* dazu genommen und dann können alle die Uebelstände eintreten, die bereits beim irdenen Geschirr geschildert worden sind.

In solcher Email erkennt man das Blei ganz auf gleiche Weise durch Kochen mit verdünntem Essig wie in den irdenen Geschirren.

Neuerer Zeit werden die eisernen Geschirre auch vernickelt, oder es kommen solche mit Nickel platirt in den Handel.

Beide sind für die Gesundheit vollkommen unschädlich, da sie von den organischen Säuren gar nicht angegriffen werden. Namentlich die mit Nickelblech platirten Gefässe zeichnen sich ebenso sehr durch ihren silberartigen Glanz wie durch Dauerhaftigkeit aus.

3. Zinn-, Blei- und Zinkgeschirre.

Alles Zinn des Handels, mit Ausnahme des ostindischen, enthält kleine Mengen Blei und andere Metalle; bei der Verarbeitung zu Geschirr wird es aber mit noch mehr oder weniger Blei legirt, weil die Geschirre dadurch härter werden und weniger der Abnutzung unterliegen.

Dieser Zusatz ist bisher gesetzlich erlaubt, doch müssen die Zinngiesser den Zinngehalt durch Stempel auf den Gefässen angeben.

Eine Legirung von 2 Pfund Zinn und 1 Pfund Blei heisst dreipfündig, eine solche von 3 Pfund Zinn und 1 Pfund Blei vierpfündig u. s. w. Die meisten zinnernen Koch-, Ess- und Trinkgeschirre bestanden bisher aus ⁵/₆ Zinn und ¹/₆ Blei, also 20 ⁰/₀ Blei, nach dem neuen Gesetz dürfen sie aber nicht mehr als 1 ⁰/₀ Blei enthalten.

Die Frage, ob solche Geschirre mit grösserm Bleigehalt gesundheitsschädlich werden können, ist oft bejaht, aber auch oft verneint worden. Es scheint dies davon abzuhängen, in welchen Gewichtsverhältnissen Zinn und Blei legirt sind. Je mehr Blei darin ist, um so leichter wird die Legirung angegriffen, aber auch eine bleiarme Legirung kann stark angegriffen werden.

Die Einwirkung von Säuren auf blanke Flächen solcher Legirungen ist immer grösser, als auf die mit Oxyd bedeckten, auch ist der Zutritt der Luft, die Temperatur und die Stärke der Säure von grossem Einfluss.

Hieraus geht hervor, dass man solche bleihaltige Zinngefässe nicht zu blank ausputzen soll, um die Oxydschicht nicht wegzuschaffen.

Weinsteinsäure greift dieselbe noch mehr an als Essigsäure, daher muss man sich hüten, Wein in solchen Gefässen stehen zu lassen.

Ausser den Zinngeschirren sind auch die verzinnten eisernen und kupfernen Geschirre, sowie der *Staniol*, d. h. in Folien gewalztes Zinn, sehr häufig mit grössern Mengen Blei vermischt, oder enthalten sogar mehr Blei als Zinn.

Namentlich ist in dieser Beziehung vor den herumziehenden Kesselflickern zu warnen, die zum Verzinnen der Kessel eine Legirung verwenden, die viel mehr Blei als Zinn enthält.

Man kann jedoch eine solche Verzinnung schon durch das Ansehen erkennen. Reines Zinn hat eine silberweisse, glänzende Farbe und lässt beim Reiben mit dem Finger nichts daran zurück, bei Gegenwart

von viel Blei spielt die Farbe in's Bläuliche, ist matt und beim Reiben wird der Finger wie von einem Bleistift geschwärzt.

Der Staniol sollte höchstens einige wenige Procente Blei enthalten, wie sie im Zinn vorkommen, statt dessen kommen aber Legirungen aus 90 % Blei und 10 % Zinn vor. Erst vor Kurzem fand ich solchen Staniol als Hülle für Cichorienkaffee, ebenso solchen für Schnupftabak.

In Bezug auf letztern war man bisher der Ansicht, dass er nur durch die Umhüllung mit Staniol durch Oxydation bleihaltig werden könne. Der Gefälligkeit des k. k. Linienschiffsarzt Dr. Stefan Paulay in Dignano, Oesterreich, verdanke ich jedoch ein Muster von «Smyrnaer Schnupftabak», welcher besonders von Matrosen der Kriegsschiffe gebraucht wird und nur zu oft zu Bleivergiftungen Anlass gab. Nach Mittheilungen des Herrn Dr. Paulay (Separatabdruck aus der Wiener medicin. Presse 1883) sollte dieser Schnupftabak, laut Analyse eines «Ingenieurs und Arsenalchemikers» durchschnittlich $2^{1/2}$ % metallisches Blei enthalten, nach meiner Untersuchung enthielt derselbe aber 22% Bleizucker (!). Ein Beweiss, dass der Schnupftabak fast zum vierten Theil mit Bleizucker gemischt worden war.

Die Gefährlichkeit von reinen Bleigeschirren für den Küchengebrauch weiter nachzuweisen, dürfte wohl nicht nöthig sein, sie werden übrigens auch wohl nur noch selten gebraucht; dagegen gehen die Ansichten über die Schädlichkeit oder Unschädlichkeit der Bleiröhren und Bleireservoirs für Wasserleitungen immer noch auseinander.

So viel scheint jedoch fest zu stehen, dass nur ein ganz luftfreies, hartes Wasser das Blei nicht oxydirt, dass dagegen ein weiches, an Kalk armes Wasser, welches Luft und freie Kohlensäure enthält, in den Bleiröhren einen Ueberzug von kohlensaurem Bleioxyd bildet, der sich allmälig ablöst und sich mit dem Wasser vermischt.

Es kann aber auch ein hartes Wasser in den Leitungsröhren luftarm sein, im Reservoir aber nicht, weil die Luft dort ungehindert Zutritt hat. Dadurch kann sich das Blei dort oxydiren und auch das Wasser in der Leitung verunreinigen.

Zinkgefässe werden noch hie und da für Milch verwendet, weil man gefunden haben will, dass die Milch in solchen besser aufrahmt und auf dem Transport weniger leicht sauer wird. Es bildet sich dann milchsaures Zinkoxyd, welches, namentlich bei kleinen Kindern, leicht Brechen erregt und deshalb gesundheitsschädich ist.

Die mit Oelfarben angestrichenen Zinkgefässe, wie Fruchtteller und dergl. schützen das Zink vor Oxydation und sind deshalb unschädlich. Das Gesetz für das Deutsche Reich, in Beziehung auf diese Metalle, lautet:

- § 1. Die Verwendung von Blei, sowie von solchen Metalllegirungen, welche in 100 Gewichtstheilen mehr als 10 Gewichtstheile Blei enthalten, zur Herstellung von Ess-, Trink- und Kochgeschirr ist verboten. Das Verbot findet auf die Herstellung von Bierdruckvorrichtungen, sowie von Syphons für kohlensäurehaltige Getränke mit der Maassgabe Anwendung, dass die verwendeten Metalllegirungen in 100 Gewichtstheilen nicht mehr als 1 Gewichtstheil Blei enthalten dürfen. Die Herstellung von Wasserleitungen unterliegt der Vorschrift im Absatz 1 nicht, sofern nach Lage der Verhältnisse anzunehmen ist, dass die Leitungen nach Ingebrauchnahme ununterbrochen mit Wasser gefüllt bleiben werden.
- § 2. Zur Verzinnung von Ess-, Trink- und Kochgeschirr dürsen Metalllegirungen, welche in 100 Gewichtstheilen mehr als I Gewichtstheil Blei enthalten, nicht verwendet werden. Zur Löthung von Ess-, Trink- und Kochgeschirr dürsen Blei- oder Metalllegirungen, welche in 100 Gewichtstheilen mehr als 10 Gewichtstheile Blei enthalten, nicht verwendet werden.
- § 3. Geschirre und Gefässe, welche ganz oder theilweise aus Metalllegirungen der in § 1 bezeichneten Art verfertigt oder auf der Innenseite mit einem der Vorschrift des § 2 nicht entsprechenden Metallüberzuge oder Bindemittel versehen sind, dürfen zur Herstellung, Aufbewahrung und Verpackung von zum Verkauf bestimmten Nahrungsund Genussmitteln nicht verwendet werden.
- 4. Metallfolien, welche in 100 Gewichtstheilen mehr als I Gewichtstheil Blei enthalten, dürfen zur Aufbewahrung und Verpackung von zum Verkauf bestimmten Nahrungs- und Genussmitteln nicht verwendet werden. Jedoch bleibt die Benutzung derartiger Folien zur Herstellung von Kapseln auf verschlossenen Gefässen erlaubt.
- § 5. Die Verwendung von Mühlsteinen, welche an der Mahlfläche mit Blei oder bleihaltigen Stoffen ausgebessert sind, zur Herstellung von Nahrungs und Genussmitteln ist verboten.
 - § 6 bezieht sich auf Email und Glasur, vide S. 323.
- § 7. Die Verwendung von blei- oder zinkhaltigem Kautschuk zur Herstellung von Mundstücken für Saugflaschen, von Warzenhütchen, Trinkbechern, Bierleitungen und Spielwaaren ist verboten. Ingleichen ist die Aufbewahrung und Verpackung von zum Verkaufe bestimmten Nahrungs- und Genussmitteln in Gefässen mit blei- oder zinkhaltigen Kautschukverschlüssen verboten.

- § 8. Als Blei gelten im Sinne dieser Verordnung auch das Bleioxyd und das Schwefelblei, als Zink auch das Zinkoxyd.
- § 9. Das gewerbsmässige Verkaufen und Feilhalten von Gebrauchsgegenständen, welche den Vorschriften der §§ 1, 2, 6, 7, 8 zuwider hergestellt sind, sowie von Nahrungs- und Genussmitteln, welche den Vorschriften der §§ 3 bis 8 zuwider hergestellt, aufbewahrt oder verpackt sind, ist verboten.
 - § 10. Diese Verordnung tritt mit dem 1. Juli 1883 in Kraft.

4. Kupfer- und Messinggeschirre.

Diese haben den Vortheil grösserer Haltbarkeit als solche von Zinn und Gusseisen für sich, anderseits aber auch den Nachtheil, dass sie nicht allein von sauern, salzigen und fetten Speisen angegriffen werden, sondern auch von ganz neutralen, selbst vom Wasser, wenn dasselbe darin erkaltet und freier Luftzutritt dabei stattfindet.

Das Kupfer wird dabei durch den Sauerstoff der Luft oxydirt und durch Hinzutreten von Kohlensäure in grünes kohlensaures Kupferoxyd (fälschlich Grünspan genannt) verwandelt. Kommt dasselbe dann mit Essigsäure zusammen, so bildet sich lösliches essigsaures Kupferoxyd (Grünspan), welches in die Speisen übergeht.

Die Oxydation tritt um so schneller ein, je weniger blank das Kupfer ist; hieraus folgt, dass bei solchen Geschirren die grösste Reinlichkeit nöthig ist.

Die Furcht vor kupfernen Gefässen ist übrigens vielfach übertrieben worden, denn in ganz blanken, sauber gehaltenen, können alle Speisen, mit Ausnahme der sauern, gekocht werden, nur dürfen sie nicht darin erkalten. Beim Kochen wird nämlich der Luftzutritt durch die Wasserdämpfe erschwert, bei den kalt werdenden Speisen aber nicht mehr.

Messingene Gefasse verhalten sich ganz wie kupferne, ja das Metall wird noch etwas rascher oxydirt, da es aus Kupfer und Zink besteht.

Wie man Kupfer in den Speisen nachweisen kann, ist bereits bei den eingemachten Früchten (Seite 257) ausführlich angegeben.

Um die Nachtheile der Kupfergeschirre zu beseitigen, werden dieselben gewöhnlich inwendig verzinnt, und es ist richtig, dass gut verzinntes Kupfergeschirr weder von sauern, noch fettigen oder salzigen Speisen leicht angegriffen wird; auch ist das Zinn weit weniger gesundheitsschädlich wie Kupfer.

Ist aber der Zinnüberzug durch den Gebrauch theilweise abgenutzt, so dass das Kupfer hervortritt, dann werden sie noch gefährlicher wie die nicht verzinnten, weil das Kupfer in Berührung mit Zinn dann von den Flüssigkeiten noch rascher oxydirt wird.

Es ist daher nothwendig, verzinnte Gefässe stets im besten Stand zu halten und mit einer neuen Verzinnung nicht zu sparen, wenn der alte Ueberzug theilweise weg ist.

Ueber bleihaltige Verzinnung siehe das vorige Kapitel.

Das jetzt so beliebte *Britanniametall* besteht aus 91 Procent Zinn und 9 Procent Kupfer, oder auch aus 100 Procent Zinn und 10 Procent Antimon. Es hat ein mehr silberartiges Aussehen und grössere Härte wie Zinn, weshalb es hauptsächlich zu Kaffee- und Theekannen, Tafelservicen und dergl. verarbeitet wird.

Es ist als ganz unschädlich zu betrachten, wenn es obige Zusammensetzung hat, doch soll es jetzt auch mit grossen Mengen Blei legirt vorkommen.

Quantitative Bestimmung des Blei's im Zinn.

Um den Bleigehalt eines Zinngefässes oder einer Verzinnung nachzuweisen, verfährt man folgendermassen:

Man raspelt das Zinn mit einer Feile ab, übergiesst die gewogene Menge (etwa 2 Gramm) in einem Porcellanschälchen mit der 3—4-fachen Menge reiner Salpetersäure und erwärmt schliesslich, bis die entstehenden rothen Dämpfe von salpetriger Säure verschwunden sind.

Hierbei wird nur das Blei aufgelöst, das Zinn aber in unlösliches weisses Zinnoxyd verwandelt.

Man verdampst die Masse zur Trockne, rührt sie mit etwas Wasser an, bringt sie auf ein Filter und wäscht so lange mit Wasser aus, bis verdünnte Schwefelsäure keine Reaction auf Blei mehr hervorrust. Das gesammelte Filtrat wird mit verdünnter Schwefelsäure versetzt, so lange noch eine Trübung ersolgt, und der Niederschlag von schwefelsaurem Bleioxyd getrocknet und gewogen.

10 Theile davon entsprechen 6,8 Theilen metallischem Blei.

5. Neusilberne Geschirre (Argentan). (Christoffelmetall, Alfenide, Alpaka.)

Neusilber ist eine Legirung von Kupfer, Zink und Nickel in wechselnden Verhältnissen, und obgleich es drei giftige Metalle enthält,

so wird es doch jetzt vielfach zu Essgeschirren verwendet, da es — wenigstens in seiner jetzigen Zusammensetzung — von schwachen Säuren nur sehr wenig angegriffen wird, wenn sie nicht zu lange damit in Berührung bleiben.

Es unterscheidet sich im Ansehen, Glanz und specifischem Gewicht kaum vom 12 löthigen Silber und selbst auf dem Probirstein sieht es fast ganz so aus.

Befeuchtet man aber den Strich auf dem Probirstein mit Salpetersäure, so verschwindet der Strich schneller und hinterlässt einen grünlichen Fleck; Silber gibt einen schwarzen Fleck. Setzt man zu einem andern, mit Salpetersäure befeuchteten Strich, einen Tropfen Kochsalzlösung, so bleibt der Tropfen bei Neusilber klar, während er bei ächtem Silber milchig wird von ausgeschiedenem Chlorsilber.

Die unter dem Namen Chinasilber, Alfenide, Alpaka und Christoffelmetall vorkommenden Gefässe bestehen aus Neusilber, welches mit 2 Procent Silber legirt ist. Ausserdem sind dieselben galvanisch versilbert und als unschädlich zu betrachten.

6. Silberne Geschirre.

Von reinem Silber werden wegen seiner Weichheit keine Geschirre gemacht, sondern dasselbe stets mit mehr oder weniger Kupfer legirt. Darauf bezieht sich auch die Bezeichnung «löthig». Silber, welches in 16 Loth 12 Loth Silber und 4 Loth Kupfer enthält, heisst 12löthig. Aus solchem 12—13löthigem Silber werden die meisten Silbergeschirre angefertigt und das Kupfer darin wird von gewöhnlichen sauern, oder salzigen Speisen nicht angegriffen.

Lässt man aber starken Essig länger darin, so löst er etwas Kupfer auf. Ein Esslöffel während 18 Tagen in solchen gelegt, hatte nach dieser Zeit 1 Procent Kupfer aufgelöst.

Verzeichniss

und

Bereitungsweise der Reagentien,

welche in diesem Buche vorkommen.

Reagentien.

Aetzkalilösung.

Trockenes Aetzkali I Theil,

Destillirtes Wasser 2

werden unter zeitweiligem Umrühren gelöst. Die allenfallsige trübe Lösung wird nicht filtrirt (da sie das Papier zerstören würde), sondern nur klar abgegossen.

Specifisches Gewicht 1,30.

Aetzkalilösung, normal.

Dieselbe muss 56 Gramm reines, trockenes, kohlensäurefreies Kali (KOH) im Liter Flüssigkeit enthalten.

Da jedoch das käufliche Aetzkali nie ganz rein ist, so nimmt man anstatt 56 Gramm besser 60-65 Gramm und füllt im Mischcylinder mit destillirtem Wasser bis zu 1 Liter auf.

Um den richtigen Titer der Lösung zu finden, füllt man einen Theil derselben in die Burette und lässt sie tropfenweise in 10 CC. normal Oxalsäure oder normal Weinsäure fliessen (6,3 Gramm reine Oxalsäure in 100 CC. Wasser, oder 7,5 Gramm reine Weinsäure in 100 CC. Wasser), die sich in einem Becherglas befinden und mit Lackmus roth gefärbt sind.

Der letste Tropsen von 10 CC. normal Aetzkali muss die bis anhin rothe Flüssigkeit in rein blau umwandeln. (Entsteht vorher eine violette Farbe, so ist das Aetzkali kohlensäurehaltig.)

Hatte man anstatt 10 CC. Aetzkalilösung nur 9 oder dergleichen CC. gebraucht, so ist die Lauge noch zu stark und es müssen alsdann 90 CC. davon zu 100, resp. 900 CC. zu 1000 CC. verdünnt werden.

Sollten hingegen 10 CC. Aetzkalilösung noch nicht zur Blaufärbung genügen, so ist die Lauge zu schwach und muss durch kleine Mengen Aetzkali verstärkt werden, bis der Titer richtig ist. Um die Normal-

kalilösung vor dem Luftzutritt zu schützen, muss auf die Flasche ein Chlorcalciumrohr hermetisch aufgesetzt werden, welches mit Natronkalk gefüllt ist.

Aetznatronlösung.

Trockenes Aetznatron 3 Theile,
Destillirtes Wasser 7 >
Specifisches Gewicht 1,33.

Aetznatronlösung, normal.

Diese muss 40 Gramm reines, trockenes Aetznatron (NaHO) im Liter Flüssigkeit enthalten.

Aus den bei normal Aetzkalilauge angegebenen Gründen nimmt man auch hier etwas mehr käufliges, trockenes Aetznatron und verfährt im Uebrigen ganz wie dort.

Aether (Schwefeläther). Specifisches Gewicht 0,73.

Alcohol absolutus (wasserfreier Weingeist). Specifisches Gewicht 0,80.

Amylalkohol (Fuselöl).

Ammonlak (Salmiakgeist). Specifisches Gewicht 0,960.

Ammoniak, normal.

Dasselbe enthält 17 Gramm NH8 im Liter Flüssigkeit.

Zu dessen richtiger Darstellung muss das specifische Gewicht des gewöhnlichen Salmiakgeistes mit dem *Piknometer* bei 15° C. genau bestimmt werden und wenn dasselbe gefunden ist, werden nachfolgende Mengen Salmiakgeist mit destillirtem Wasser zu I Liter Normalflüssigkeit gemischt:

Salmiakgeist.	
170,00 Gramn	n
172,36	
174,72	
177,08	
179,44	
181,80 >	
184,16	
186,52	
188,89 »	
	170,00 Gramm 172,36

10 CC. desselben müssen genau 10 CC. normal Oxalsäure blau färben wie bei Aetzkali.

Bleiessig. Specifisches Gewicht 1,30.

Blutlaugensalzlösung.

Gelbes Blutlaugensalz (Ferrocyankalium) I Theil, Destillirtes Wasser 12 Theile. Auflösen und Filtriren.

Brucinlösung.

Brucin

I Theil,

Destillirtes Wasser 20

werden stark geschüttelt. Das Salz löst sich nicht ganz und die Mischung muss vorsichtig aufbewahrt werden, da sie sehr giftig ist.

Chamäleonlösung (übermangansaures Kali)

zur Trinkwasser-Analyse.

0,30-0,35 Gramm käufliches, krystallisirtes übermangansaures Kali wird in etwas destillirtem Wasser gelöst und bis zum Liter aufgefüllt.

Zur Feststellung des Titers werden 100 CC. destillirtes Wasser in einem passenden Glaskolben mit 5 CC. verdünnter Schwefelsäure vermischt und mit 3—4 CC. der Chamäleonlösung 5—10 Minuten lang gekocht. Man entfernt den Kolben vom Feuer und setzt aus einer Burette 10 CC. der ½100 normalen Oxalsäurelösung zu. Hierdurch wird die Flüssigkeit ganz entfärbt und dann nochmals mit der Chamäleonlösung bis zur schwach rosa Färbung titrirt. Die verbrauchten CC. Chamäleon entsprechen 6,3 Milligramm Oxalsäure und enthalten genau 3,16 Milligramm übermangansaures Kali oder 0,8 Milligramm für die Oxydation verfügbaren Sauerstoff.

Hätte man zur Oxydation der 10 CC. Oxalsäure 9,2 CC. Chamäleonlösung gebraucht, so nennen wir den Titer des Chamäleons 9,2. Stets frisch zu bereiten!

Chlorammonium-(Salmiak-)Lösung zur Trinkwasser-Analyse.

Reines, bei 1000 C. getrocknetes Chlorammonium 3,147 Gramm zu 1 Liter Flüssigkeit gelöst.

I CC. dieser Lösung enthällt I Milligramm Ammoniak. Durch Verdünnen von 50 CC. der Lösung auf I Liter erhält man eine Lösung, welche in jedem CC. 0,05 Milligramm Ammoniak enthält.

Chlorbaryumlösung.

Chlorbaryum I Theil,
Destillirtes Wasser 10 >
Auflösen und filtriren.

Chlorkaliumlösung.

Chlorkalium I Theil,
Destillirtes Wasser 5

Chloroform. Specifisches Gewicht 1,49.

Chromsaures Kali, neutrales.

Chromsaures Kali, saures.

Saures chromsaures Kali (rothes) I Theil, Destillirtes Wasser 10

Cobaltsolution.

Salpetersaures Cobaltoxydul I Theil,
Destillirtes Wasser . . 10

Eisenchloridlösung.

Eisenchlorid I Theil, Destillirtes Wasser 10

Fehling's alkalische Kupferlösung.

Reiner krystallisirter *Kupfervitriol* 34,65 Gramm wird in destillirtem Wasser . . . 200,00 CC. aufgelöst.

Ferner wird:

Dann fügt man noch hinzu:

Glycerin, chemisch reines 150 Gramm und destillirtes Wasser so viel, dass die Gesammtflüssigkeit 1 Liter beträgt.

1 Cub.-Centim. dieser Lösung entspricht 5 Milligr. Traubenzucker oder 6,7 Milchzucker.

Indigolösung.

Fein pulverisirten *Indigo* I Theil, Rauchende *Schwefelsäure* 6

Der Indigo wird unter Umrühren langsam und ohne Erwärmung in kleinen Portionen in die Schwefelsäure eingetragen. Letztere wird dadurch erst bräunlich, dann tief blau. Dies Gemisch bleibt 48 Stunden stehen, wird dann in die 20fache Menge Wasser gegossen und das Ganze filtrirt.

Jodtinctur.

Jod 1 Theil,

Weingeist 15 >
werden digerirt, bis das Jod gelöst ist.

Jodzinkstärkelösung.

Fodzink 4 Theile,
Destillirtes Wasser 20 3
Stärkemehl I

werden in einem Porcellanschälchen unter Umrühren erwärmt, bis Kleister entstanden ist.

Kupferlösung, ammoniakalische.

Schwefelsaures Kupferoxyd I Theil wird in Salmiakgeist 3 > aufgelöst.

Lackmustinctur.

Lackmus I Theil,
Destillirtes Wasser 6

werden digerirt, bis das Wasser eine tiefblaue Farbe angenommen hat.

Die klare Flüssigkeit wird in zwei Theile getheilt, der eine Theil tropfenweise mit verdünnter Schwefelsäure versetzt, bis er eben anfängt, roth zu werden, und dann die zweite, blaue Hälfte damit vermischt.

Die Lackmustinctur darf nicht in ganz gefüllten und verschlossenen Gefässen aufbewahrt werden, da sie sich leicht entfärbt.

Ist dies doch geschehen, so braucht man sie nur auf einen Teller zu giessen und an der Luft stehen zu lassen, wodurch sie ihre blaue Farbe wieder erhält.

Dietzsch, Nahrungsmittel, 4. Auflage.

1

22

Magnesiamixtur.

Krystallisirtes Bittersalz I Theil,

Chlorammonium 1 >

Destillirtes Wasser 8 >

Aetzammoniak 4 •

werden gemischt und filtrirt.

Molybdænlösung.

Molybdænsaures Ammon 15 Theile werden gelöst in Salmiakgeist 50 >

und die Lösung mit Salpetersäure 150 > vermischt.

Nessler's Reagenz.

Fodkalium 2 Theile,

Quecksilberjodid 4. » oder so viel zugesetzt, bis in der erwärmten Flüssigkeit ein wenig davon ungelöst bleibt.

Nach dem Erkalten verdünnt man die Lösung mit:

Destillirtem Wasser 20 Theile filtrirt und setzt hinzu:

Aetzkalilösung (1,3) 30 1

Oxalsäure, normal.

Chemisch reine Oxalsäure 63 Gramm mit destillirtem Wasser genau zu I Liter Flüssigkeit gelöst.

Oxalsäure, 1/100 normal, zur Trinkwasser-Analyse.

Chemisch reine Oxalsäure 0,63 Gramm mit destillirtem Wasser zu I Liter Flüssigkeit gebracht.

Oxalsaure Ammonlösung

Oxalsaures Ammon I Theil,
Destillirtes Wasser 24
Auflösen und filtriren.

Phosphorsaure Natronlösung.

Phosphorsaures Natron I Theil,
Destillirtes Wasser 10

Auflösen und filtriren.

Platinchloridlösung.

Platinchlorid I Theil, Destillirtes Wasser 10

Phosphorwolframsaures Natron.

Wolframsaures Natron 2 Theile,
Phosphorsaures Natron 11/2 >
Destillirtes Wasser 10 >

werden gelöst und mit Salpetersäure angesäuert.

Reagenzpapier (blaues und rothes).

Streifen von Fliesspapier werden durch die, auf einen Teller gegossene, Lackmustinctur gezogen und dann getrocknet.

Rothes Lackmuspapier erhält man, wenn man das blaue Papier durch eine Mischung von I Theil Schwefelsäure und 15 Theilen Wasser zieht.

Salpetersaure Silberlösung.

Salpetersaures Silberoxyd (Höllenstein) I Theil,
Destillirtes Wasser 20 Theile.
Vor dem Tageslicht geschützt aufzubewahren.

Salpetersaure Silberlösung, 1/10 normal.

Salpetersaures Silberoxyd (trockenes) 17 Gramm, mit destillirtem Wasser auf 1 Liter Flüssigkeit gebracht. 1 CC. der Lösung entspricht 3,55 Milligramm Chlor.

Salpetersäure, verdünnte.

Reine concentrirte Salpetersäure (1,20 specifisches Gewicht), Destillirtes Wasser gleiche Theile.

Salzsäure, verdünnte.

Reine concentrirte Salssäure (1,120 specifisches Gewicht). Destillirtes Wasser gleiche Theile.

Schwefelsäure, verdünnte.

Reine concentr. Schwefelsäure (1,8 specifisches Gewicht) I Theil, Destillirtes Wasser 5 Theile.

Die Schwefelsäure muss unter fortwährendem Umrühren in das Wasser getröpfelt werden, nicht umgekehrt!

Schwefelwasserstoffwasser.

In eine geeignete Kochflasche, welche mit einem Gasleitungsrohr luftdicht zu verbinden ist, bringt man:

Schwefeleisen in kleinen Stückchen I Theil,

Verdünnte Schwefelsäure 7

und leitet das sich entwickelnde Gas (unter allmäligem Erwärmen der Kochflasche) in ein Glas, welches, zur Hälfte gefüllt,

destillirtes Wasser 40 Theile enthält.

Die Entwicklung wird so lange fortgesetzt, bis das Wasser nach häufigem Umschütteln stark nach dem Gase riecht und nichts mehr davon aufnimmt.

Das Wasser ist in kleine Fässchen zu füllen und an einem dunkeln Ort aufzubewahren.

Schwefelammonium.

Schwefelwasserstoffgas wird anstatt in Wasser in 4 Theile Salmiak-geist geleitet, bis derselbe nichts mehr davon aufnimmt. Dann wird noch I Theil Salmiakgeist zugefügt.

Zum augenblicklichen Gebrauch kann man auch 3 Theile starkes Schwefelwasserstoffwasser mit 1 Theil Salmiakgeist mischen.

Seifenlösung

zur Härtebestimmung des Wassers nach Boutron und Boudet.

I. 75 Theile Bleipflaster (Emplastr. plumbi der Apotheken) werden auf dem Wasserbad erweicht und mit 20 Theilen gereinigtem kohlensaurem Kali verrieben, bis eine gleichformige Masse entstanden ist.

Man zieht dieselbe mit starkem Weingeist vollständig aus, lässt absetzen, filtrirt die Flüssigkeit, destillirt von dem Filtrat den Weingeist ab und trocknet die zurückbleibende Seife im Wasserbad.

II. Von dieser trockenen Kali-Seife löst man 10 Theile in 260 Theilen Weingeist von 560 Tralles, filtrirt die Lösung, wenn nöthig, noch heiss, lässt erkalten und füllt damit den Hydrotimeter bis zum Theilstrich über 0 an. Darauf bringt man 40 CC. der sub III erwähnten Lösung von salpetersaurem Baryt in das Seite 77 abgebildete Stöpselglas und setzt von der Seifenlösung bis zur Schaumbildung hinzu.

Werden weniger als 22, auf dem Hydrotimeter verzeichnete, Grade gebraucht, so ist die Seisenlösung zu concentrirt und muss mit Weingeist von 56° Tralles verdünnt werden, bis genau 22° der Seisenlösung 40 CC. der Barytlösung entsprechen.

III. Zur Richtigstellung der Seisenlösung löst man 0,574 Gramm reinen, bei 100°C. getrockneten salpetersauren Baryt oder 0,537 Gramm getrocknetes *Chlorbaryum* in etwas destillirtem Wasser und füllt genau bis zum Liter auf. 100 CC. dieser Lösung entsprechen 22 Milligramm kohlensaurem Kalk, 40 CC. also 8,8 Milligramm.

Die Barytlösung zeigt demnach eine Härte von 22 französischen Graden.

Tanninlösung.

Tannin I Theil, Weingeist I

Destillirtes Wasser 4

Aufgelöst und wenn nöthig filtrirt.

Uranlösung, normal.

Hiezu bedarf es:

- 1. Eine Lösung von ca. 30—35 Gramm krystallisirtem essigsaurem oder salpetersaurem Uranoxyd in Wasser zu 1 Liter Flüssigkeit.
- 2. Eine Lösung von 100 Gramm krystallisirtem essigsaurem Natron in 900 CC. Wasser und Zusatz von Essigsäure bis zu 1 Liter.
- 3. Eine Lösung von 10,085 Gramm krystallisirtem, nicht verwittertem, neutralem, phosphorsaurem Natron im Wasser zu 1 Liter Flüssigkeit (2 Gramm wasserfreie Phosphorsäure im Liter enthaltend).
- 4. Eine frischbereitete Lösung von Ferrocyankalium (gelbem Blutlaugensalz).

Zur Feststellung des Titres werden 50 CC. der sub 2 erwähnten Lösung von phosphorsaurem Natron (0,1 wasserleere Phosphorsäure enthaltend) mit 5 CC. essigsaurer Natronlösung (sub 2) in einem Becherglas auf 60—80° erhitzt und aus einer Bürette so lange Uranoxydlösung unter Umrühren zugesetzt, bis ein Tropfen der Mischung (ohne Niederschlag) auf einer Porcellanplatte mit 1 Tropfen verdünnter Ferrocyankaliumlösung zusammengebracht, eine schwache Bräunung der Flüssigkeit bewirkt. In diesem Moment ist alle gelöste Phosphorsäure in unlösliches phosphorsaures Uranoxyd umgewandelt.

Man verdünnt nun die *Uranlösung* mit so viel Wasser, dass diese Bräunung gerade bei 20 CC. eintritt. Jeder CC. der *Uranlösung* entspricht alsdann genau 5 Milligramm wasserfreier *Phosphorsäure* $(P_2 O_b)$.

Die in vorstehender Schrift aufgeführten Apparate sind alle bei Glaskünstler **Kramer** in **Zürich** zu haben.

Beilage I.

Gesetz

betreffend

die öffentliche Gesundheitspflege und die Lebensmittelpolizei im Kanton Zürich.

I. Die öffentliche Gesundheitspflege.

§ I.

Es ist Aufgabe des Staates und der Gemeinden, die öffentlichen Gesundheitsinteressen zu fördern und auf die möglichste Abhaltung und Beseitigung gesundheitsschädlicher Einflüsse hinzuwirken.

6 2

Der öffentlichen Controle sind namentlich unterstellt:

- a. die Lebensmittel (Esswaaren und Getränke);
- b. das Trink- und Brauchwasser;
- c. die Strassen, Plätze und Gewässer;
- d. die Abzugskanäle, Kloaken, Senkgruben, Düngerstätten u. s. w.;
- e. die Wohnungen, insbesondere die Massenwohnungen und Arbeitslokale, sowie die Stallungen;
- f. die Schulen, Armenhäuser, Waisenhäuser, Kasernen, Gefängnisse, sowie die andern öffentlichen oder dem öffentlichen Verkehre dienenden Anstalten;
- g. die Schlachthäuser, Wurstereien, sowie die Zubereitungs- und Verkaufslokale der Lebensmittel überhaupt;
- h. die Gewerbe, soweit sie sanitarische Schädlichkeiten verursachen;
- i. der Verkauf von Arzneien, Giften oder mit gifthaltigen Stoffen versehenen Industrieerzeugnissen und von Geheimmitteln;

- k. die Massregeln gegen Krankheiten und Seuchen bei Menschen und Thieren;
- 1. die Kranken- und Kinderpflege (Krankenanstalten, Privatheilanstalten, private Irrenpflege u. s. w.; Kinderbewahranstalten, Kostkinder);
- m. die Nacht- und Sonntagsruhe;
- n. die Leichenbestattung und die Begräbnissplätze.

Soweit diese einzelnen Zweige der öffentlichen Gesundheitspflege nicht bereits geordnet sind, erlässt der Regierungsrath die nöthigen Verordnungen. Dieselben unterliegen jedoch, falls sie wichtigern Inhaltes und nicht dringlicher Natur sind, der Genehmigung des Kantonsrathes.

§ 3.

Die Handhabung der öffentlichen Gesundheitspflege liegt unter Oberaufsicht des Regierungsrathes folgenden Behörden ob:

- a. den örtlichen Gesundheitsbehörden (Gemeinderath- oder Gesundheitskommission);
- b. den Statthalterämtern, Bezirksärzten und Bezirksthierärzten;
- c. der Sanitätsdirection mit dem Sanitätsrathe.

\$ 4

Die Gemeinden beschliessen darüber, ob die Besorgung der öffentlichen Gesundheitspflege dem Gemeinderathe ausschliesslich oder unter Beiordnung eines Ausschusses im Sinne von § 81 S. 1 des Gemeindegesetzes, oder ob sie einer besondern Gesundheitskommission von 3—11 Mitgliedern im Sinne von § 81 S. 2 des Gemeindegesetzes übertragen werden soll. Für den letztern Fall entscheiden die Gemeinden zugleich, ob sie die Wahl der Kommission selbst vornehmen oder dem Gemeinderathe übertragen wollen.

Wenn das Bedurfniss es erheischt, kann der Regierungsrath jederzeit von einer Gemeinde die Aufstellung einer Gesundheitskommission verlangen.

Vorbehalten bleibt die Aufstellung einer gemeinsamen Gesundheitskommission für mehrere Gemeinden nach § 8 des Gemeindegesetzes.

§ 5.

Die Gesundheitskommissionen stehen unter Leitung eines Mitgliedes des Gemeinderathes. Ihre Kompetenz wird durch Verordnung des Regierungsrathes unter Vorbehalt der Genehmigung des Kantonsrathes festgestellt.

§ 6.

Die örtliche Gesundheitsbehörde verwaltet und überwacht die gesammten Gesundheitsinteressen der Gemeinde. Hierüber ist der Sanitätsdirektion alljährlich Bericht zu erstatten, welche ihrerseits über die gesammte Verwaltung der öffentlichen Gesundheitspflege jährlich Rechenschaft gibt.

\$ 7.

Der Regierungsrath bestellt einen öffentlichen Chemiker und bestimmt dessen Obliegenheiten durch eine Pflichtordnung; derselbe erhält eine jährliche Besoldung bis auf 4000 Frkn., sowie einen Jahresbeitrag an die Betriebskosten des Laboratoriums.

Der Direktor des Sanitätswesens wird überdies, soweit er nicht Fachmann ist, in Fragen, deren Erledigung Fachkenntnisse erheischt, Sachverständige zuziehen, welche aus dem alljährlich hiefür festzusetzenden Kredite entschädigt werden.

\$ 8

Der Regierungsrath überwacht den Gesundheitszustand des Volkes durch Führung einer sorgfältigen Gesundheitsstatistik (Krankheits- und Todesstatistik), deren Resultate periodisch, mit Bezug auf ansteckende und gemeingefährliche Krankheiten mindestens monatlich zu veröffentlichen sind.

Der Regierungsrath trifft Fürsorge, dass an den Lehranstalten dem Fache der Gesundheitspflege die erforderliche Aufmerksamkeit geschenkt wird; er veranstaltet Kurse zur Heranbildung von Wärtern für die öffentliche und private Krankenpflege und wird auf Begründung und Beförderung eines rationellen Krankenversicherungswesens Bedacht nehmen.

Die Bestrebungen von Gemeinden und Vereinen zur Verbesserung der sanitarischen Zustände, zur Gründung und Unterhaltung von Anstalten für die Krankenpflege sind vom Regierungsrathe innerhalb des jährlich festzusetzenden Kredites und nach Massgabe ihrer eigenen Anstrengungen zu unterstützen.

II. Die Lebensmittelpolizei.

§ 9.

Die Kontrole der zum Verkaufe bestimmten Lebensmittel liegt unter Aufsicht der in § 3 b. und c. genannten Behörden den örtlichen

Gesundheitsbehörden ob; dieselben nehmen zu diesem Zwecke selbst oder unter Zuzug von Sachverständigen periodische Untersuchungen der Lebensmittel mit Bezug auf Bereitung und Verkauf, sowie der hiezu benutzten Lokale, vor.

\$ 10.

Von der gesundheitspolizeilichen Ueberwachung sind keinerlei Lebensmittel ausgenommen; dieselbe erstreckt sich aber namentlich auf die am häufigsten gebrauchten, als Fleisch- und Wurstsorten, Hülsenfrüchte, Getreide, Mehl, Brod, Teigwaaren, Backwerk, Käse, Schmalz, Butter, Spezereien und im Haushalt verwendete Droguen, Milch, Mineralwasser, Wein, Bier, Obstmost, gebrannte Wasser u. s. w.

§ 11.

Die Sanitätsdirektion wird den betreffenden Beamten die von der Wissenschaft dargebotenen und durch die Erfahrung erprobten Untersuchungsmethoden in Bezug sowohl auf Ermittlung der normalen Beschaffenheit, als auch der Verfälschungen der wichtigsten Lebensmittel zur Kenntniss bringen und ihnen zur Einübung derselben Gelegenheit geben.

§ 12.

Wer, ohne den Käufern die wahre Beschaffenheit anzuzeigen, zum Verkauf bestimmte Lebensmittel künstlich darstellt oder in ihrer äussern Beschaffenheit oder innern Zusammensetzung absichtlich verändert, so dass dadurch die Waare zum Nachtheil der Konsumenten verschlechtert oder an Werth verringert wird, verfällt, wenn kein schwereres Verbrechen vorliegt (§§ 130 und 183 Ziff. 3 des Strafgesetzbuches), wegen Fälschung von Nahrungsmitteln oder Getränken der in § 188 des Strafgesetzbuches angedrohten Strafe. Die Strafe ist zu erhöhen, wenn die Fälschung der Gesundheit schädlich ist, und zwar um so mehr, je gefährlicher die verwendeten Stoffe und je allgemeiner der Gebrauch der betreffenden Lebensmittel ist.

Fehlt die Absicht der Fälschung, oder das Wissen des Verkäufers, so tritt Polizeibusse bis auf 1000 Franken ein.

§ 13.

Wer Lebensmittel, deren Genuss wegen Unreise oder Verdorbenheit der Gesundheit schädlich ist, in Verkehr bringt oder seil hält, wird, ohne Rücksicht darauf, ob ihm deren Gesundheitsschädlichkeit bekannt war, mit Polizeibusse bis auf 1000 Franken bestraft.

§ 14.

Wer Lebensmittel unter falschem Namen, d. h. kunstlich bereitete unter Namen und Bezeichnungen, die im Verkehr nur ächter und natürlicher Waare beigelegt werden, oder natürliche Lebensmittel unter Namen und Bezeichnungen, die im Verkehr nur den Erzeugnissen von bestimmtem Ursprung oder von bestimmter Art und Beschaffenheit zukommen, feilbietet oder in Verkehr bringt, wird, sofern nicht ein Vergehen vorliegt, mit Polizeibusse bis auf 1000 Fr. bestraft.

§ 15.

Bereitung, Verkauf und Gebrauch von gesundheitsschädlichen Lebensmitteln ist stets durch Beschlagnahme und Zerstörung auf Kosten des Fehlbaren zu hindern; die Zerstörung soll nur unterbleiben, wenn entweder die Gegenstände in geniessbaren Zustand zurückversetzt, oder anderweitig verwerthet werden können, und in beiden Fällen Garantien gegen Missbrauch gegeben sind. Bei Einsprache des Besitzers gegen die polizeiliche Wegnahme beanstandeter Lebensmittel ist stets und sofort deren Untersuchung durch Sachverständige anzuordnen; die Kosten dieser Untersuchung werden, wenn Strafe eintritt, dem Bestraften auferlegt.

§ 16.

Dieses Gesetz tritt mit 1. Jänner 1877 in Kraft.

Zürich, den 4. October 1876.

Beilage II.

Gesetz

betreffend

den Verkehr mit Nahrungsmitteln, Genussmitteln und Gebrauchsgegenständen.

Wir Wilhelm, von Gottes Gnaden Deutscher Kaiser, König von Preussen etc. verordnen im Namen des Reichs, nach erfolgter Zustimmung des Bundesraths und des Reichstags, was folgt:

S I.

Der Verkehr mit Nahrungs- und Genussmitteln, sowie mit Spielwaaren, Tapeten, Farben, Ess-, Trink- und Kochgeschirr und mit Petroleum unterliegt der Beaufsichtigung nach Massgabe dieses Gesetzes.

\$ 2

Die Beamten der Polizei sind befugt, in die Räumlichkeiten, in welchen Gegenstände der in § 1 bezeichneten Art feilgehalten werden, während der üblichen Geschäftsstunden, oder während die Räumlichkeiten dem Verkehr geöffnet sind, einzutreten.

Sie sind befugt, von den Gegenständen der in § 1 bezeichneten Art, welche in den angegebenen Räumlichkeiten sich befinden, oder welche an öffentlichen Orten, auf Märkten, Plätzen, Strassen oder im Umherziehen verkauft oder feilgehalten werden, nach ihrer Wahl Proben zum Zwecke der Untersuchung gegen Empfangsbescheinigung zu entnehmen. Auf Verlangen ist dem Besitzer ein Theil der Probe amtlich verschlossen oder versiegelt zurückzulassen. Für die entnommene Probe ist Entschädigung in Höhe des üblichen Kaufpreises zu leisten.

\$ 3.

Die Beamten der Polizei sind befugt, bei Personen, welche auf Grund der §§ 10, 11, 12, 13 dieses Gesetzes zu einer Freiheitsstrase verurtheilt sind, in den Räumlichkeiten, in welchen Gegenstände der in § 1 bezeichneten Art seilgehalten werden, oder welche zur Ausbewahrung oder Herstellung solcher zum Verkause bestimmten Gegenstände dienen, während der in § 2 angegebenen Zeit Revision vorzunehmen.

Diese Befugniss beginnt mit der Rechtskraft des Urtheils und erlischt mit dem Ablauf von drei Jahren von dem Tage an gerechnet, an welchem die Freiheitsstrafe verbüsst, verjährt oder erlassen ist.

§ 4.

Die Zuständigkeit der Behörden und Beamten zu den in den §§ 2 und 3 bezeichneten Massnahmen richtet sich nach den einschlägigen landesrechtlichen Bestimmungen.

Landesrechtliche Bestimmungen, welche der Polizei weitergehende Befugnisse als die in §§ 2 und 3 bezeichneten geben, bleiben unberührt.

\$ 5.

Für das Reich können durch Kaiserliche Verordnung mit Zustimmung des Bundesraths zum Schutze der Gesundheit Vorschriften erlassen werden, welche verbieten:

- bestimmte Arten der Herstellung, Aufbewahrung und Verpackung von Nahrungs- und Genussmitteln, die zum Verkaufe bestimmt sind:
- das gewerbsmässige Verkaufen und Feilhalten von Nahrungsund Genussmitteln von einer bestimmten Beschaffenheit oder unter einer der wirklichen Beschaffenheit nicht entsprechenden Bezeichnung;
- das Verkaufen und Feilhalten von Thieren, welche an bestimmten Krankheiten leiden, zum Zwecke des Schlachtens, sowie das Verkaufen und Feilhalten des Fleisches von Thieren, welche mit bestimmten Krankheiten behaftet waren;
- 4. die Verwendung bestimmter Stoffe und Farben zur Herstellung von Bekleidungsgegenständen, Spielwaaren, Tapeten, Ess-, Trinkund Kochgeschirr, sowie das gewerbsmässige Verkaufen und Feilhalten von Gegenständen, welche diesem Verbote zuwider hergestellt sind;
- 5. das gewerbsmässige Verkaufen und Feilhalten von Petroleum von einer bestimmten Beschaffenheit.

§ 6.

Für das Reich kann durch Kaiserliche Verordnung mit Zustimmung des Bundesraths das gewerbsmässige Herstellen, Verkaufen und Feilhalten von Gegenständen, welche zur Fälschung von Nahrungsoder Genussmitteln bestimmt sind, verboten oder beschränkt werden.

\$ 7.

Die auf Grund der §§ 5 und 6 erlassenen Kaiserlichen Verordnungen sind dem Reichstag, sofern er versammelt ist, sofort, andernfalls bei dessen nächstem Zusammentreten vorzulegen. Dieselben sind ausser Kraft zu setzen, soweit der Reichstag dies verlangt.

\$ 8.

Wer den auf Grund der §§ 5 und 6 erlassenen Verordnungen zuwiderhandelt, wird mit Geldstrase bis zu einhundertsunfzig Mark oder mit Hast bestrast.

Landesrechtliche Vorschriften durfen eine höhere Strafe nicht androhen.

\$ 9.

Wer den Vorschriften der §§ 2 bis 4 zuwider den Eintritt in die Räumlichkeiten, die Entnahme einer Probe oder die Revision verweigert, wird mit Geldstrafe von fünfzig bis zu einhundertfünfzig Mark oder mit Hast bestraft.

§ 10.

Mit Gefängniss bis zu sechs Monaten und mit Geldstrafe bis zu eintausend fünfhundert Mark oder mit einer dieser Strafen wird bestraft:

- 1. wer zum Zwecke der Täuschung in Handel und Verkehr Nahrungs- oder Genussmittel nachmacht oder verfälscht;
- wer wissentlich Nahrungs- oder Genussmittel, welche verdorben oder nachgemacht oder verfälscht sind, unter Verschweigung dieses Umstandes verkauft oder unter einer zur Täuschung geeigneten Bezeichnung feilhält.

§ 11.

Ist die im § 10 Nr. 2 bezeichnete Handlung aus Fahrlässigkeit begangen worden, so tritt Geldstrafe bis zu einhundertfünfzig Mark oder Hast ein.

§ 12.

Mit Gefängniss, neben welchem auf Verlust der bürgerlichen Ehrenrechte erkannt werden kann, wird bestraft:

- I. wer vorsätzlich Gegenstände, welche bestimmt sind, andern als Nahrungs- oder Genussmittel zu dienen, derart herstellt, dass der Genuss derselben die menschliche Gesundheit zu beschädigen geeignet ist, ingleichen wer wissentlich Gegenstände, deren Genuss die menschliche Gesundheit zu beschädigen geeignet ist, als Nahrungs- oder Genussmittel verkauft, feilhält oder sonst in Verkehr bringt;
- 2. wer vorsätzlich Bekleidungsgegenstände, Spielwaaren, Tapeten, Ess-, Trink- oder Kochgeschirr oder Petroleum derart herstellt, dass der bestimmungsmässige oder vorauszusehende Gebrauch dieser Gegenstände die menschliche Gesundheit zu beschädigen geeignet ist, ingleichen wer wissentlich solche Gegenstände verkauft, feilhält oder sonst in Verkehr bringt.

Der Versuch ist strafbar.

Ist durch die Handlung eine schwerere Körperverletzung oder der Tod eines Menschen verursacht worden, so tritt Zuchthausstrase bis zu fünf Jahren ein.

§ 13.

War in den Fällen des § 12 der Genuss oder Gebrauch des Gegenstandes die menschliche Gesundheit zu zerstören geeignet, und war diese Eigenschaft dem Thäter bekannt, so tritt Zuchthausstrafe bis zu zehn Jahren, und wenn durch die Handlung der Tod eines Menschen verursacht worden ist, Zuchthausstrafe nicht unter zehn Jahren oder lebenslängliche Zuchthausstrafe ein.

Neben der Strafe kann auf Zulässigkeit von Polizeiaufsicht erkannt werden.

§ 14.

Ist eine der in den §§ 12 und 13 bezeichneten Handlungen aus Fahrlässigkeit begangen worden, so ist auf Geldstrafe bis zu eintausend Mark oder Gefängnissstrafe bis zu sechs Monaten und, wenn durch die Handlung ein Schaden an der Gesundheit eines Menschen verursacht worden ist, auf Gefängnissstrafe bis zu einem Jahre, wenn aber der Tod eines Menschen verursacht worden ist, auf Gefängnissstrafe von einem Monat bis zu drei Jahren zu erkennen.

§ 15.

In den Fällen der §§ 12 bis 14 ist neben der Strafe auf Einziehung der Gegenstände zu erkennen, welche den bezeichneten Vorschriften zuwider hergestellt, verkauft, feilgehalten oder sonst in Verkehr gebracht

sind, ohne Unterschied, ob sie dem Verurtheilten gehören oder nicht; in den Fällen der §§ 8, 10, 11 kann auf die Einziehung erkannt werden.

Ist in den Fällen der §§ 12 bis 14 die Verfolgung oder die Verurtheilung einer bestimmten Person nicht ausführbar, so kann die Einziehung selbständig erkannt werden.

\$ 16.

In dem Urtheil oder dem Strafbesehl kann angeordnet werden, dass die Verurtheilung auf Kosten des Schuldigen öffentlich bekannt zu machen sei.

Auf Antrag des freigesprochenen Angeschuldigten hat das Gericht die öffentliche Bekanntmachung der Freisprechung anzuordnen; die Staatskasse trägt die Kosten, insofern dieselben nicht dem Anzeigenden auferlegt worden sind.

In der Anordnung ist die Art der Bekanntmachung zu bestimmen.

\$ 17.

Besteht für den Ort der That eine öffentliche Anstalt zur technischen Untersuchung von Nahrungs- und Genussmitteln, so fallen die auf Grund dieses Gesetzes auferlegten Geldstrafen, soweit dieselben dem Staate zustehen, der Kasse zu, welche die Kosten der Unterhaltung der Anstalt trägt.

Urkundlich etc.

Gegeben den 15. Mai 1879.



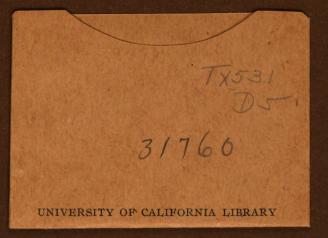


UNIVERSITY OF CALIFORNIA LIBRARY

THIS BOOK IS DUE ON THE LAST DATE STAMPED BELOW

APR 8 1915 Jr. Myr. 8. 10Pm

30m-6,'14







UNIVERSITY OF CALIFORNIA LIBRARY

THIS BOOK IS DUE ON THE LAST DATE STAMPED BELOW

APR 8 1915

30m-6,'14

7x531 D5-1

UNIVERSITY OF CALIFORNIA LIBRARY





